



TU Clausthal

Recycling von Magnesium

Untersuchung thermodynamischer Grundlagen zum Verhalten
von Nickel und Zirkon in Magnesium-Aluminium-
Legierungen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Stephanie Duwe

aus

Hannover

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der
Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

19. September 2014

Vorsitzende der Promotionskommission

Prof. Dr.-Ing. Babette Tonn

Hauptberichterstatterin

Prof. Dr.-Ing. habil. Christiane Scharf

Mitberichterstatter

Prof. Dr.-Ing. Daniel Goldmann

„The Problem of maintaining a full zirconium content in a melt is like keeping a bath with some eight outlets filled to a given level: there are no plugs but there is one large tap.“

Edward F. Emley

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Metallurgie der Technischen Universität Clausthal.

An erster Stelle möchte ich meinen beiden Betreuern Frau Prof. Dr.-Ing. Christiane Scharf und Herrn Dr.-Ing. André Ditze für die wunderbare Betreuung und Unterstützung, die Ratschläge und Diskussionen und natürlich für die Bereitstellung des spannenden Themas danken.

Weiterhin danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung und finanzielle Unterstützung des Projektes DI 492/10-2.

Außerdem danke ich allen meinen Kollegen, insbesondere Dipl.-Ing. Piotr Lakoma und M. Sc. Michael Kroker, für ihre Zeit und Geduld und ihre guten Denkanstöße.

Ohne die unermüdliche und innovative chemische Analyse und die hervorragenden Ideen und Ratschläge von Gerrit Zander wäre diese Arbeit wohl nie entstanden; vielen Dank auch ihm.

Vielen Dank auch an Sebastian Fischer und Silke Lenk, die mir bei der optischen Auswertung am Lichtmikroskop und am REM mit Engelsgeduld zur Seite standen und sehr gute Ideen und Vorschläge parat hatten (vielen Dank für den Schliff in zwei Raumrichtungen!). Ohne sie wären die ternären Phasen wohl manchmal unauffindbar geblieben.

Zu guter Letzt danke ich meinem wunderbaren Ehemann Dipl.-Ing. Christian Duwe für seine Geduld, seinen guten Rat und dafür, dass er immer für mich da ist.

Zusammenfassung

Magnesiumlegierungen werden bereits bei sehr geringen Nickelgehalten stark negativ in ihrem Korrosionsverhalten beeinflusst. Eine ausreichende Entfernung des Nickels kann bisher nur durch ein energieintensives Destillieren erreicht werden (4-6 kWh/kg Magnesium). Folglich besteht an dieser Stelle ein hohes Potential zur Erforschung neuer Methoden zur Magnesiumreinigung. In dieser Arbeit wurde eine solche Reinigung über die Bildung hochschmelzender intermetallischer Al-Ni-Zr-Phasen erreicht, die in einem anschließenden Raffinationsprozess durch Sedimentation entfernt wurden. Zu diesem Zweck wurden die Ni/Zr-Löslichkeitsisothermen im Gleichgewicht mit intermetallischen Phasen im System Mg-Al-Ni-Zr bei 720 °C für konstante Aluminiumgehalte von 1/3/6/9 und 12 mass.-% untersucht.

Die chemische Analyse der Mg-Al-Ni-Zr-Schmelzen mit der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma ergab die folgenden Gleichgewichtsdaten dieses Systems bei 720 °C: Die maximale Nickellöslichkeit beträgt in den Systemen mit 3-12 mass.-% Aluminium 0,3-0,4 mass.-%, bei 1 mass.-% Aluminium sind es 0,8 mass.-%. Die maximale Zirkonlöslichkeit liegt bei den Systemen mit 3-12 mass.-% Aluminium bei etwa 4 ppm, bei dem mit 1 mass.-% Aluminium bei 7 ppm.

Durch Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop wurde im Bereich konstanter Nickelgehalte die Randphase $\text{Al}_3\text{Ni} + \text{Al}_3\text{Ni}_2$ in den Tiegelschlämmen der Versuchslegierungen gefunden. Im Bereich der gegenseitigen Abhängigkeit von Nickel und Zirkon handelte es sich um die ternäre Phase Al_5NiZr_2 . Bei konstanten Zirkongehalten bildete sich Al_3Zr .

Mit dem Unified Interaction Parameter Formalism konnten die Löslichkeitsisothermen für die Phase Al_5NiZr_2 für die einzelnen untersuchten Systeme iterativ bestimmt werden. Es ergab sich ein universales $A_0 = 6,66 \cdot 10^{25}$, mit dem sich eine Kurvenschar aller Löslichkeitsisothermen bilden ließ, aus der die Wechselwirkungsparameter der Komponenten Aluminium, Nickel und Zirkon und die zugehörige Gleichgewichtskonstante $K = 2,420 \cdot 10^{24}$ bestimmen ließen. Die Wechselwirkungsparameter für das System Mg-Al-Ni-Zr bei 720 °C lauten $\varepsilon_{\text{NiNi}} = 7,3$; $\varepsilon_{\text{NiZr}} = -38$; $\varepsilon_{\text{NiAl}} = -0,075$; $\varepsilon_{\text{ZrAl}} = -70$; $\varepsilon_{\text{AlAl}} = -0,03$; $\varepsilon_{\text{NiNiZr}} = 35$ und $\varepsilon_{\text{ZrAlAl}} = 80$ für alle Aluminiumgehalte. Die Parameter $\varepsilon_{\text{ZrZr}}$, $\varepsilon_{\text{NiNiNi}}$, $\varepsilon_{\text{NiNiAl}}$, $\varepsilon_{\text{NiZrZr}}$, $\varepsilon_{\text{ZrZrZr}}$, $\varepsilon_{\text{ZrZrAl}}$, $\varepsilon_{\text{NiAlAl}}$, $\varepsilon_{\text{AlAlAl}}$ und $\varepsilon_{\text{NiZrAl}}$ wurden hier zu Null gesetzt, da sie keinen Einfluss auf den Verlauf der Kurven zeigten und somit nicht bestimmt werden konnten.

Abschließend ist eine Nickelentfernung durch Zirkon und Aluminium bis zu einem Gehalt von etwa 100 ppm erreicht worden. Dies ist zwar eine Steigerung im Vergleich zum alleinigen Einsatz von Zirkon (im System Mg-Ni-Zr wurden 840 ppm erreicht), allerdings reicht dieser Gehalt noch nicht an die High-Purity-Qualität (10 ppm Ni) von Magnesiumlegierungen heran. Eine praktische

Überprüfung dieser Methode an ausgewählten technischen Legierungen (AS31, AM50, AJ62, AZ91, AZC1231) ergab, dass durch die Zugabe einer Al-Zr-Vorlegierung zu den mit Nickel verunreinigten Legierungen das Nickel auch hier bis auf 100 ppm entfernt werden konnte. Das in der Schmelze verbleibende Nickel wurde zuverlässig in den verbleibenden intermetallischen Phasen abgebunden, so dass die Korrosionsanfälligkeit des Magnesiums weiterhin gehemmt wird.

Inhalt

1	Einleitung und Motivation.....	1
2	Stand der Forschung	5
2.1	Magnesium und seine entscheidenden Verunreinigungen	5
2.2	Untersuchungen im System Mg-Ni-Zr.....	7
2.3	Thermodynamische Grundlagen zur Berechnung der chemischen Gleichgewichte.....	10
3	Die Herstellung, Reinigung und Analyse ausgesuchter Magnesium-Aluminium-Legierungen ...	13
3.1	Eingesetzte Materialien.....	13
3.2	Versuchsdurchführung	15
3.3	Analysemethoden.....	21
3.3.1	<i>Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)</i>	21
3.3.2	<i>Auflichtmikroskopie (LM)</i>	22
3.3.3	<i>Rasterelektronenmikroskop (REM)</i>	23
4	Die Gleichgewichte zwischen Nickel und Zirkon in aluminiumhaltigen Magnesiumlegierungen	25
4.1	Experimentelle Ermittlung der Löslichkeit von Nickel und Zirkon in aluminiumhaltigen Magnesiumlegierungen	25
4.2	Bestimmung der Gleichgewichtsphasen durch Elektronenmikroskopie.....	32
4.2.1	Intermetallische Phasen in Löslichkeitsbereich 1	35
4.2.2	Intermetallische Phasen in Löslichkeitsbereich 2	42
4.2.3	Intermetallische Phasen in Löslichkeitsbereich 3	49
4.3	Berechnung der Löslichkeitsisothermen unter Berücksichtigung hoher Nickelgehalte.....	55
4.4	Nickelentfernung mit Zirkon aus technischen aluminiumhaltigen Magnesiumlegierungen	67
5	Fazit und Ausblick.....	75
6	Literaturverzeichnis	79
A.	Anhang	85
7	Eidesstattliche Erklärungen	107
8	Lebenslauf	108

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1 „Photograph of several horizontal retorts in a furnace at the Quay Magnesium Company in Nanjing.“	2
Abbildung 2-1 Ternäres, isothermes Al-Ni-Zr-System bei 800 °C mit den zugehörigen binären Randsystemen Al-Ni, Ni-Zr und Zr-Al und der ternären Phase Al_5NiZr_2	7
Abbildung 2-2 Gegenseitige Löslichkeit von Nickel und Zirkon in reinem Magnesium bei 720 °C mit eingezeichneten Gleichgewichtsphasen	8
Abbildung 2-3 Schematisches Phasendiagramm Mg-Ni-Zr	9
Abbildung 2-4 Intermetallische Phasen im Schlamm einer Probe aus Voruntersuchungen nach der Zugabe von Nickel und Zirkon zu reinem Magnesium bei 660 °C	10
Abbildung 3-1 Löslichkeitsisothermen bei 700 und 800 °C im Teilsystem Ni-Mg-Al in der magnesiumreichen Ecke	15
Abbildung 3-2 Schema des Versuchsablaufs der Legierungsreihen MgAl 1 bis 12	16
Abbildung 3-3 Skizze des seitlich widerstandsbeheizten Ofens und der Schutzgaszufuhr mit bis zu vier Schmelze-gefüllten Tiegeln inklusive ihrer Rührstäbe	16
Abbildung 3-4 Zeitabhängigkeit der Al-, Ni- und Zr-Gehalte in Magnesiumschmelzen zur Bestimmung der optimalen Raffinationszeit	18
Abbildung 3-5 Schnitt durch einen Tiegel nach der Erstarrung	20
Abbildung 4-1 Experimentell ermittelte Nickel- und Zirkon-Gehalte in flüssigem Magnesium bei 720 °C für $x_{\text{Al}} = 0,008$; $x_{\text{Al}} = 0,024$; $x_{\text{Al}} = 0,050$; $x_{\text{Al}} = 0,077$; $x_{\text{Al}} = 0,104$	26
Abbildung 4-2 Löslichkeitsisothermen des Mg-Al-Ni-Systems für 720 °C	28
Abbildung 4-3 Ternäres, isothermes Al-Ni-Zr-System bei 800 °C mit den zugehörigen binären Randsystemen Al-Ni, Ni-Zr und Zr-Al und der ternären Phase Al_5NiZr_2	30
Abbildung 4-4 Schliff in zwei Raumrichtungen eines Zirkonpartikels aus dem Schlamm einer Probe umgeben von mehreren Schalen intermetallischer Al-Zr-Phasen	33
Abbildung 4-5 Linienanalyse der intermetallischen Schale eines Zirkonpartikels aus einer Schlammprobe mit $x_{\text{Al}} = 0,031$ bei 720 °C	34
Abbildung 4-6 Zuordnung der REM-Aufnahmen der intermetallischen Phasen aus Bereich 1 zu den Datenpunkten aus der chemischen Analyse der zugehörigen MgAl-Schmelzen bei 720 °C	35
Abbildung 4-7 REM-Aufnahme des Schlammes einer Probe der Reihe MgAl 1 aus Bereich 1 mit Al_3Ni_2 -Phase	36
Abbildung 4-8 REM-Aufnahme des Schlammes zweier Proben der Reihe MgAl 3 aus Bereich 1 mit Al_3Ni_2 - und Al_2Ni -Phase	37
Abbildung 4-9 REM-Aufnahme des Schlammes einer Probe der Reihe MgAl 6 aus Bereich 1 mit Al_2Ni - und Al_5NiZr_2 -Phase	38

Abbildung 4-10 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 9 aus Bereich 1 mit Al_2Ni -Phase	39
Abbildung 4-11 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 12 aus Bereich 1 mit Al_2Ni -Phase.....	40
Abbildung 4-12 Linienanalyse eines Al_2Ni -Partikels	41
Abbildung 4-13 Zuordnung der REM-Aufnahmen der intermetallischen Phasen aus Bereich 2 zu den Datenpunkten aus der chemischen Analyse der zugehörigen MgAl-Schmelzen bei 720 °C	42
Abbildung 4-14 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 1 aus Bereich 2 mit Al_5NiZr_2 -Phase	43
Abbildung 4-15 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 3 aus Bereich 2 mit Al_5NiZr_2 -Phase	44
Abbildung 4-16 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 6 aus Bereich 2 mit Al_5NiZr_2 -Phase	45
Abbildung 4-17 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 9 aus Bereich 2 mit Al_5NiZr_2 -Phase	46
Abbildung 4-18 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 12 aus Bereich 2 mit Al_5NiZr_2 -Phase.....	47
Abbildung 4-19 Zuordnung der REM-Aufnahmen der intermetallischen Phasen aus Bereich 3 zu den Datenpunkten aus der chemischen Analyse der zugehörigen MgAl-Schmelzen bei 720 °C	49
Abbildung 4-20 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 1 aus Bereich 3 mit Al_2Zr -Phase	50
Abbildung 4-21 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 3 aus Bereich 3 mit $\text{Al}_3\text{Zr}+\text{Al}_2\text{Zr}$ -Phase	51
Abbildung 4-22 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 6 aus Bereich 3 mit Al_3Zr -Phase	52
Abbildung 4-23 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 9 aus Bereich 3 mit Al_3Zr -Phase	53
Abbildung 4-24 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 12 aus Bereich 3 mit Al_3Zr -Phase.....	54
Abbildung 4-25 Grundsätzlicher Einfluss der molaren Gleichgewichtsphasenzusammensetzung auf die Lage der berechneten Löslichkeitsisothermen bei konst. Temperatur	59
Abbildung 4-26 Darstellung der berechneten Löslichkeitsisothermen der experimentellen Ni/Zr-Gleichgewichte bei 720 °C für $x_{\text{Al}} = 0,008$; $x_{\text{Al}} = 0,024$; $x_{\text{Al}} = 0,050$; $x_{\text{Al}} = 0,077$; $x_{\text{Al}} = 0,104$	60
Abbildung 4-27 A_0 aus Iterationsrechnung nach UIPF interpoliert und aufgetragen über x_{Al}	62

Abbildung 4-28 Experimentell ermittelte Nickel- und Zirkon-Gehalte in flüssigem Magnesium bei 720 °C für $x_{Al} = 0,008$; $x_{Al} = 0,024$; $x_{Al} = 0,050$; $x_{Al} = 0,077$; $x_{Al} = 0,104$	64
Abbildung 4-29 REM-Aufnahme des Schlamms einer AS31-Probe	68
Abbildung 4-30 REM-Aufnahme des Schlamms einer AM50-Probe	69
Abbildung 4-31 REM-Aufnahme des Schlamms einer AJ62-Probe	70
Abbildung 4-32 REM-Aufnahme des Schlamms einer AZ91-Probe	71
Abbildung 4-33 REM-Aufnahme des Schlamms einer AZC1231-Probe	72
Abbildung 4-34 Elementverteilungsbild (Mg-Al-Zr-Si-Mn-Cu) der AZC1231-Legierung.....	73
Abbildung 5-1 Die experimentell und rechnerisch ermittelten Gleichgewichtsdaten aller untersuchten Systeme	76
Abbildung A-1 REM-Aufnahme der intermetallischen Phasen der erstarrten Schmelze der AZC1231-Probe.....	87

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1 Gleichgewichtszusammensetzungen der Schmelze der Zwei- bzw. Dreiphasengebiete bei 720 °C.....	8
Tabelle 2-2 Parameter aus dem UIPF bei 720 °C aus den Voruntersuchungen.....	9
Tabelle 3-1 Wichtige Inhaltstoffe/Verunreinigungen der verwendeten Materialien Mg, Al, Ni, Zr, AlZr, ZrMg, Schmelzsalz Emgesal Flux 0 in µg/g	14
Tabelle 3-2 Übersicht der Soll-/Ist-Aluminiumgehalte der produzierten Magnesiumlegierungsreihen.....	19
Tabelle 3-3 Charakteristische Wellenlängen λ_i der Elemente Al, Ni, Zr mit Nachweisgrenzen und die der inneren Standards (Be, Y) der ICP-OES	22
Tabelle 4-1 Ni/Zr-Gleichgewichte der drei Löslichkeitsbereiche für die Legierungsreihen MgAl 1 bis 12	27
Tabelle 4-2 Abgeschätzte Konstanten der drei Bereiche der gesuchten Löslichkeitsisothermen bei jeweils konstanten Aluminiumgehalten	31
Tabelle 4-3 Gleichgewichtskonstanten der Verbindungen Al_5NiZr_2 bei 720 °C für Aluminiumgehalte von 1 bis 12 mass.-%	31
Tabelle 4-4 Schnittpunkte der beiden Dreiphasengleichgewichte Schmelze- Al_2Ni - Al_5NiZr_2 und Schmelze- Al_5NiZr_2 - Al_3Zr bei 720 °C.....	32
Tabelle 4-5 Substituenten für die Löslichkeitsisotherme.....	57
Tabelle 4-6 Berechnete Substituenten für die Löslichkeitsisothermen der Phasen für die Systeme MgAl 1-12	61
Tabelle 4-7 Universales A_0 , ermittelte Wirkungsparameter aus dem UIPF und Gleichgewichtskonstante für Al_5NiZr_2 bei 720 °C.....	63
Tabelle 4-8 Ergebnisse der chemischen Analyse (ICP-OES) der technischen Legierungen	67
Tabelle A-1 Temperaturen und Al/Ni/Zr-Gleichgewichtsdaten der Versuche zur Überprüfung des Einflusses der Temperatur auf die Gleichgewichtslage	85
Tabelle A-2 Einwaagen, Anteile der Metalle und Ergebnisse der chemischen Analyse der Legierung MgAl 1	88
Tabelle A-3 Einwaagen, Anteile der Metalle und Ergebnisse der chemischen Analyse der Legierung MgAl 3	89
Tabelle A-4 Einwaagen, Anteile der Metalle und Ergebnisse der chemischen Analyse der Legierung MgAl 6.....	91
Tabelle A-5 Einwaagen, Anteile der Metalle und Ergebnisse der chemischen Analyse der Legierung MgAl 9	93
Tabelle A-6 Einwaagen, Anteile der Metalle und Ergebnisse der chemischen Analyse der Legierung MgAl 12	94

Tabelle A-7 Einwaagen, Anteile der Metalle und Ergebnisse der chemischen Analyse der Versuche mit technischen Legierungen	96
Tabelle A-8 Einwaagen, Anteile der Metalle und Ergebnisse der chemischen Analyse der Reinstoffschmelzen.....	97
Tabelle A-9 Temperaturen und andere aufgenommene Daten der Legierung MgAl 1	99
Tabelle A-10 Temperaturen und andere aufgenommene Daten der Legierung MgAl 3	100
Tabelle A-11 Temperaturen und andere aufgenommene Daten der Legierung MgAl 6.....	101
Tabelle A-12 Temperaturen und andere aufgenommene Daten der Legierung MgAl 9	102
Tabelle A-13 Temperaturen und andere aufgenommene Daten der Legierung MgAl 12.....	103
Tabelle A-14 Temperaturen und andere aufgenommene Daten der Versuche mit technischen Legierungen	104
Tabelle A-15 Temperaturen und andere aufgenommene Daten der Reinstoffschmelzen	105

Symbolverzeichnis

0	im Grundzustand
1	bezogen auf Nickel
2	bezogen auf Zirkon
3	bezogen auf Aluminium
i	Index
A	Konstante
F	Funktion
K	Gleichgewichtskonstante
ppm	parts per million (Teile pro Millionen)
x	Molenbruch
a	Aktivität
ε	Wirkungsparameter
γ	Aktivitätskoeffizient

1 Einleitung und Motivation

Im Jahr 1755 führte der schottische Chemiker Joseph Black erste Untersuchungen mit Magnesiumcarbonat (magnesia alba) durch, wobei er das Element Magnesium jedoch noch nicht isoliert darstellen konnte. Dies gelang 1808 dem britischen Chemiker Sir Humphrey Davy durch Elektrolyse in einer Volta'schen Säule.^[1] Der Franzose Bussy und der Engländer Faraday setzten die Arbeit auf diesem Gebiet fort. Nachdem es Robert-Wilhelm Bunsen 1852 unter Zuhilfenahme der von ihm entwickelten Zink-Kohle-Zelle gelang metallisches Magnesium herzustellen, konzentrierte sich die weitere Magnesiumforschung hauptsächlich in Deutschland. Bis 1915 war es das einzige Land, welches Magnesium („German Metal“) produzierte.^[2] Die größten Innovationen und Weiterentwicklungen ereigneten sich vor und während der beiden Weltkriege; insbesondere durch die Pionierarbeiten von G. Pistor und A. Beck (u.a. Schwefelpatent zum Schmelzeschutz beim Formguss in grünem Sand, Elrasalverfahren zur Salzbehandlung von Schmelzen, Absitz- bzw. Tütengussverfahren zur Raffination).^[3-5] Beck widmete sich auch erstmals der Schrottverwertung, da kriegsbedingt kaum Primärmagnesium zur Verfügung stand.^[4] 1940 gelang in Kanada die erste metallothermische Magnesiumextraktion durch L.M. Pidgeon.^[6] Nach ihm wurde der heute hauptsächlich verwendete Pidgeon-Prozess zur Magnesiumprimärproduktion benannt (silicothermischer Vakuum-Reduktionsprozess, Foto der Kondensationsretorten in Abbildung 1-1). Nach den Weltkriegen reduzierte sich die Produktion von Magnesium drastisch. Übrig bleiben heute lediglich China, die USA, Russland und Israel als Hauptproduzenten von Primärmagnesium.^[7]

Magnesium gehört nicht zu den seltenen Metallen unseres Planeten. Mit einer Häufigkeit von 2,33 % in der Erdkruste ist es häufiger anzutreffen als beispielsweise Kohlenstoff, Schwefel, Titan oder Kupfer.^[8] Aufgrund seiner chemischen Reaktionsfähigkeit liegt es in Form von Silikaten, Carbonaten, Sulfaten und Chloriden vor. Die wichtigsten Rohstoffe für die Magnesiumgewinnung sind Magnesit, Dolomit, Carnallit, Salzseewasser und auch Meerwasser. Reines Magnesium wird entweder über die Schmelzflusselektrolyse aus dem Elektrolyten MgCl_2 (aus Carnallit oder aus der Chlorierung von MgO) und Alkali- bzw. Erdalkalichloriden oder die silicothermische Reduktion von gebranntem Dolomit ($\text{MgO} \cdot \text{CaO}$) mit Ferrosilicium gewonnen. Rund 80 % des Magnesiums werden in China hergestellt; etwa 95 % davon über den Pidgeon-Prozess^[9]. Es stellt sich demnach die Frage, welchen Vorteil das Recycling von Magnesium bringt. Da bei Magnesiumschrott der Energieaufwand des Reduktionsprozesses entfällt, ist der größte Anreiz für das Recycling die Energieeinsparung im Vergleich zur Primärgewinnung: Primär ca. 30-35 kWh/kg, Neuschrott umschmelzen ca. 1 kWh/kg. Dies führt zu einer erheblichen Kosteneinsparung.



Abbildung 1-1 „Photograph of several horizontal retorts in a furnace at the Quay Magnesium Company in Nanjing. The retorts are closed when operating.“ (aus [10])

Das Pidgeon-Verfahren benötigt sehr viel Energie ($\sim 84 \text{ kWh/kg Mg}$).^[11] Die steigenden Energie- und Arbeitskosten im Hauptproduktionsland China führten zu einem Anstieg des Magnesiumpreises (aktuell 99,9 % Mg min - Rotterdam: 2,75 €/kg, Stand 28.02.2014, Quelle: Reuters) und damit weltweit in vielen Bereichen zu geringerer Attraktivität und Konkurrenzfähigkeit gegenüber dem alternativen Leichtbauwerkstoff Aluminium.^[12] Durch diese geographische Konzentration, Preissteigerung und deren Auswirkung auf die europäische Wirtschaft wurde Magnesium 2011 von der EU zum kritischen Rohstoff deklariert.^[13] Um Magnesium besonders im Automobilbau^[14, 15] wieder konkurrenzfähig zu machen, werden alternative Herstellungsmethoden wie der Züliani-Prozess erforscht (silicothermischer Reduktionsprozess zur direkten Gewinnung metallischen Magnesiums aus Dolomit bei Atmosphärendruck, hohe Rohstoff-Effizienz, Energiebedarf $\sim 47 \text{ kWh/kg}$). Eine weitere Alternative ist der Mintek Thermal Magnesium Process aus Südafrika (ebenfalls silicothermischer Reduktionsprozess, Energiebedarf $6\text{-}7 \text{ kWh/kg Mg}$), der die Einsparung der Energiekosten durch Kondensation von flüssigem anstatt festem Magnesium aus einem Lichtbogenofen bei Atmosphärendruck erreicht.^[16, 17] Diese und andere Alternativen sind allerdings nicht ausreichend für eine konkurrenzfähige Magnesiumproduktion, die gegenüber anderen Leichtmetallen wie beispielsweise Aluminium bestehen kann.

Eine erfolgversprechende Variante der Erzeugung von Magnesium hinsichtlich der Energie und somit Kosteneffizienz bietet das Rezyklieren von Magnesium-Altschrotten. Für das Einschmelzen von sauberem Magnesiumschrott wird lediglich 1 kWh/kg Mg verbraucht.^[18] Theoretisch ließe sich Magnesium durch einfaches Einschmelzen und erneutes Gießen wieder in den Stoffkreislauf zurückführen; praktisch ist ein Entfernen der enthaltenen Verunreinigungen unumgänglich, da

sich diese stark negativ auf die Korrosions- und zum Teil Festigkeitseigenschaften auswirken. Verunreinigungen werden durch eingeschleuste Aluminiumlegierungen (z.B. mit Kupfer), Beschichtungen (Elektronikbeschichtungen, Nickel in grünen und gelben Farbpigmenten^[19]) und Stahl (Eisen) eingetragen. Eine Ausnahme bilden die sortenreinen (Neu-)Schrotte. Diese werden meist werksintern wieder dem Gießprozess zugeführt. Weitere Schrotte definierter Zusammensetzung werden in der Aluminium-, Gusseisen- oder Stahlindustrie weiterverwertet.^[18] Als Folge dieser Einschränkungen durch Verunreinigungen kann Magnesium nicht ohne weitere Aufreinigungsschritte wiederverwendet werden; so existieren heute kaum Magnesium-Sekundärlegierungen.^[20-24]

Das Reinigen von Magnesiumschrotten stellt insofern besondere Ansprüche an die Prozessführung, als dass die kostengünstigen metallurgischen Standardverfahren hier nicht angewendet werden können: Aufgrund des unedlen Charakters von Magnesium gegenüber anderen edleren Elementen wie Kupfer, Nickel oder Eisen (vgl. Spannungsreihe der Metalle) und seiner hohen Affinität zu Sauerstoff und Chlor ist eine schmelzmetallurgische Raffination mit bekannten Methoden schwierig bzw. nicht möglich. Eine Entfernung der Verunreinigungen kann aus diesem Grund nur durch Fällung oder durch kostenintensivere Destillations- und Elektrolyseverfahren erfolgen.^[24-27] Insbesondere Eisen, Kupfer und Nickel sind kritische Störstoffe in Magnesiumschmelzen, da sie sich negativ auf das Korrosionsverhalten von Magnesium auswirken. Während die Wirkung der ersten beiden durch die Zugabe weiterer Elemente kontrolliert werden kann, stellt Nickel immer noch ein Problem im Magnesiumrecycling dar. Für die Entfernung von Nickelverunreinigungen aus Magnesiumschmelzen ist bis heute noch keine industriell anwendbare Technik verfügbar.^[28]

Der Lösung dieses Problems widmet sich diese Arbeit. Durch den Einsatz von Aluminium und Zirkon wird das Nickel über intermetallische Phasen aus der aluminiumhaltigen Magnesiumschmelze ausgefällt. Dazu wird das thermodynamische Gleichgewicht von Nickel und Zirkon in Magnesium-Aluminium-Schmelzen untersucht und berechnet. Ausgehend von experimentell ermittelten Löslichkeitsisothermen wird eine auf thermodynamischen Grundlagen beruhende mathematische Darstellung erarbeitet und validiert. Sind Schmelze und intermetallische Phasen im Gleichgewicht, können die gegenseitigen Löslichkeiten von Nickel und Zirkon in Magnesiumschmelzen konstanter Aluminiumgehalte durch formale Anwendung des Massenwirkungsgesetzes berechnet werden. Hierzu ist die Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten und Aktivitätskoeffizienten erforderlich. Als Basis dienen die zuvor im Experiment ermittelten Konzentrationen von Nickel und Zirkon. Durch die Ermittlung der Löslichkeitsisothermen kann die nötige Menge von Aluminium und Zirkon zur Entfernung von Nickel aus der Magnesiumschmelze im Vorfeld mathematisch bestimmt werden.

2 Stand der Forschung

Das Problem des Magnesiums besteht darin, dass die allgemeine Löslichkeit der Verunreinigungen sehr hoch ist (bei 700 °C: 0,04-0,05 mass.-% Fe^[18], 74 mass.-% Cu^[29], 38 mass.-% Ni^[30]). Deshalb liegen die Maximalgehalte in Primärmagnesium mit High-Purity-Qualität bei 250 ppm Cu, 10 ppm Ni und 40 ppm Fe. Viele unerwünschte Elemente werden beim Wiedereinschmelzen eingetragen und verbleiben im Metall. Für ein erfolgreiches Recycling gilt es, durch Zugabe weiterer Elemente die Verunreinigungen entweder zu entfernen oder ihre negativen Auswirkungen auf den Werkstoff zu hemmen. Einen allgemeinen Überblick über die thermodynamischen Voraussetzungen zur Entfernung von Verunreinigungen aus Magnesium liefern Hiraki et al.^[31]

2.1 Magnesium und seine entscheidenden Verunreinigungen

Eisen, Kupfer und Nickel haben, wie bereits erwähnt, einen sehr nachteiligen Einfluss auf das Korrosionsverhalten von Magnesium.

Die Eisengehalte im Magnesium können durch den Einsatz von Mangan, Silizium+Zirkon, Zirkon, Titanchlorid, Beryllium, Bor bzw. Bariumsalzen kontrolliert werden.^[32-38]

Kupfer kann bisher nicht ausreichend durch Fällung entfernt werden. Es trägt jedoch nicht zur Korrosion bei, wenn es in Mg-/Al-Zn-haltigen Phasen gebunden ist.^[21, 24, 39] Neben dem Einschließen in intermetallische Phasen kann seine schädliche Wirkung nur durch Verdünnen mit Primärmagnesium eingedämmt werden.^[40]

Nickel stellt eine besonders ungünstige Verunreinigung für die Korrosionseigenschaften des Magnesiums dar. Neben der energieintensiven Destillation von Magnesium unter Zurückbleiben von Nickel, kommt eine Entfernung durch Ausfällung als intermetallische Phase infrage. Zirkon eignet sich für diese Aufgabe besonders gut, da seine Löslichkeit in Magnesium insbesondere in Anwesenheit von Aluminium sehr gering ist (0,6 mass.-%) und es keine intermetallischen Phasen mit Magnesium bildet.^[32, 41-44] Nach Angaben von Emley^[32] und Tathgar^[33] und Voruntersuchungen im System Mg-Ni-Zr^[43] ist eine Nickelentfernung durch Zugabe von Zirkon möglich (s. Kap. 2.2). Diese Entfernung ist jedoch nicht vollständig. In einem französischen Patent wird die Nickelentfernung durch einen Zirkonüberschuss in der Magnesiumschmelze präsentiert, jedoch ohne die Angabe von erreichten Nickelgehalten.^[45] Eine Grenze von 0,2 mass.-% Nickel wird von Foerster^[46] allein durch die Zugabe von Zirkon nicht unterschritten. Erst durch Aluminium kann der Nickelgehalt theoretisch unter die Grenze von 10 ppm für Gussteile in *high-purity*-Qualität gesenkt werden.^[46] Als metallurgischer Hintergrund wird die Ausbildung hochschmelzender, unlöslicher Al-Ni-Zr-Phasen erwartet, wobei deren exakte Vorhersage beinahe unmöglich ist^[47]. Diese sollen anschließend aussedimentieren. Durch geeignete

Raffinationssalze kann dieser Prozess beschleunigt und verbessert werden. Daneben wird von Unsworth und Emley ein Zentrifugieren der Schmelze zur Entfernung partikelförmiger Verunreinigungen empfohlen.^[48] Dieses Verfahren fand in der vorliegenden Arbeit jedoch keine Anwendung, da eine Sedimentation zum Raffinieren der Schmelze ausreichte.

Inoue et al.^[49] schlagen eine Entfernung von Nickel und Eisen durch die Zugabe von Aluminium und Mangan vor. So senken sie durch die Bildung von Al-Mn-Fe-Phasen den Nickelgehalt von 80 auf 5 ppm. Allerdings verwendeten sie diese Methode ausschließlich für das Recycling von Kameragehäusen (aus AZ91) und übertrugen dies nicht auf das gesamte Gebiet des Magnesiumrecyclings. Tathgar untersuchte ebenfalls die Löslichkeit von Nickel in Magnesiumschmelzen in Gegenwart von Aluminium und Mangan und konnte eine Nickelentfernung durch Al-Mn-Ni-Phasen feststellen. Allerdings wurden hier nicht die *high-purity*-Grenzwerte für Nickel erreicht (z.B. bei 702,5 °C: 10,0 mass.-% Al, 0,36 mass.-% Ni, 0,47 mass.-% Mn).^[33] Es existieren Patente zu zwei Magnesium-Sekundärlegierungen (AZC1231: Mg–10-12%Al–2-3%Zn–1%Cu, AZM531: Mg–1-9%Al–0,6-6%Zn–0,1-1%Mn–0,3-2%Cu), in denen im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit Al_8Mn_5 - und $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$ -Phasen dazu genutzt werden Eisen, Nickel und Kupfer zu binden und so korrosionsunschädlich für die Legierung zu machen.^[20, 21, 24, 39] In einer weiteren Magnesium-Sekundärlegierung wird die durch Nickel verursachte Korrosion durch Seltene Erden (und Zirkon) unterdrückt.^[22]

Auch für die Nickelentfernung aus Aluminiumschmelzen wurde noch kein System gefunden.^[50] Thermodynamische Vorhersagen versprechen eine Nickelentfernung durch Bor und Phosphor. Es wurde versucht Nickel durch Magnesium und Zirkon aus Aluminium zu entfernen, es bildeten sich jedoch keine ternären Al-Ni-Zr-Phasen.^[51] Auch wenn das gleiche System wie in dieser Arbeit verwendet wird, liegt hier die Vermutung nahe, dass zu wenig Magnesium zur Bildung der ternären Phase anwesend ist.

Die in dieser Arbeit gefundene ternäre Phase Al_5NiZr_2 wurde erstmals von Schubert und Kollegen beschrieben.^[52, 53] Sie taucht im Dreistoffsystem Al-Ni-Zr (Mitte in Abbildung 2-1) bei 800 °C nicht auf und wurde hier nachträglich zur Orientierung eingezeichnet. Der Homogenitätsbereich dieser Phase ist ebenfalls nicht bekannt. Die Untersuchungen dieser Arbeit lassen allerdings auf einen eher breiten Bereich schließen (vgl. Kap. 4.2).

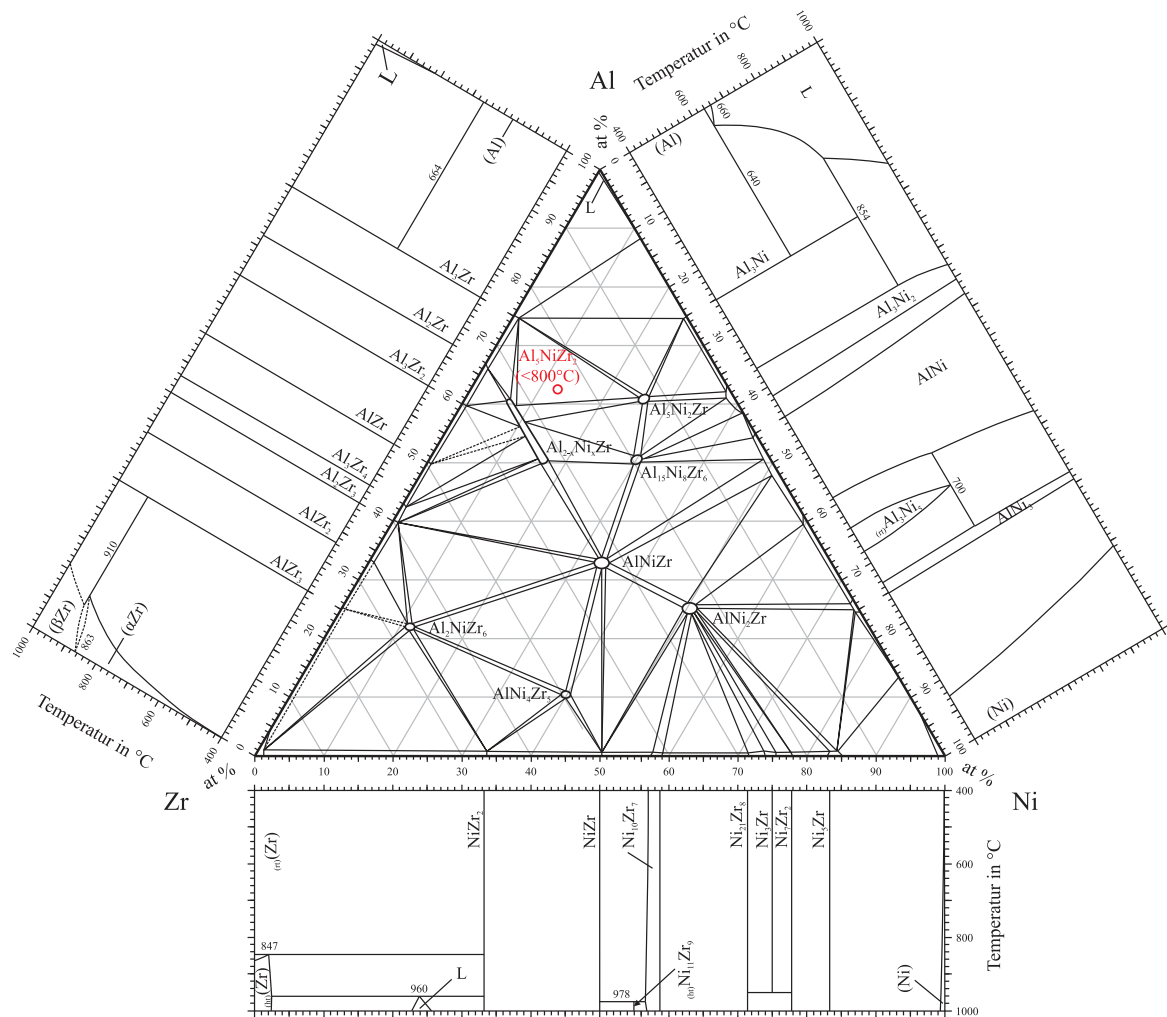


Abbildung 2-1 Ternäres, isothermes Al-Ni-Zr-System bei 800 °C mit den zugehörigen binären Randsystemen Al-Ni, Ni-Zr und Zr-Al und der ternären Phase Al_5NiZr_2 , die hier nachträglich zur Orientierung eingezeichnet wurde (nach [42, 54-56]).

Allgemein sind sich die Experten über die Existenz und Bildungskonditionen der Phase nicht einig.^[57] Es wird beim Abkühlen eine Umwandlung von $\text{Al}_3\text{Zr} + \text{Al}_{15}\text{Ni}_8\text{Zr}_6$ zum metastabilen Al_5NiZr_2 bei 550 °C beschrieben.^[58] Andere geben eine Kristallisationstemperatur von ~ 790 °C an.^[59] Al_5NiZr_2 gehört zu den metallischen Gläsern, wird in der Hochtemperaturtechnik angewendet und mal als amorph^[58, 60], mal als kristallin beschrieben.^[59, 61] Hier gilt es allerdings zu bedenken, dass bei den Untersuchungen des isolierten Al_5NiZr_2 kein Magnesium als Lösungsmittel anwesend war. So können die Bildungstemperatur und die genaue Bildungsreaktion in einer Magnesiummatrix abweichen.

2.2 Untersuchungen im System Mg-Ni-Zr

Im Vorfeld dieser Arbeit konnte die gegenseitige Löslichkeit von Nickel und Zirkon in reinem Magnesium bei 660, 720 und 770 °C identifiziert werden.^[43, 62, 63] Dabei wurde besonderes Augenmerk auf die magnesiumreiche Ecke des Dreistoffsystems gelegt. Die mit der Magnesiumschmelze im Gleichgewicht stehenden Phasen wurden identifiziert und ihre

Löslichkeitsisothermen experimentell über den Unified Interaction Parameter Formalism (UIPF, s. Kap. 4.3) ermittelt. So ergaben sich die in Abbildung 2-2 dargestellten Löslichkeitsisothermen, anhand derer die für eine Nickelentfernung nötige Zirkonmenge abgelesen werden kann.

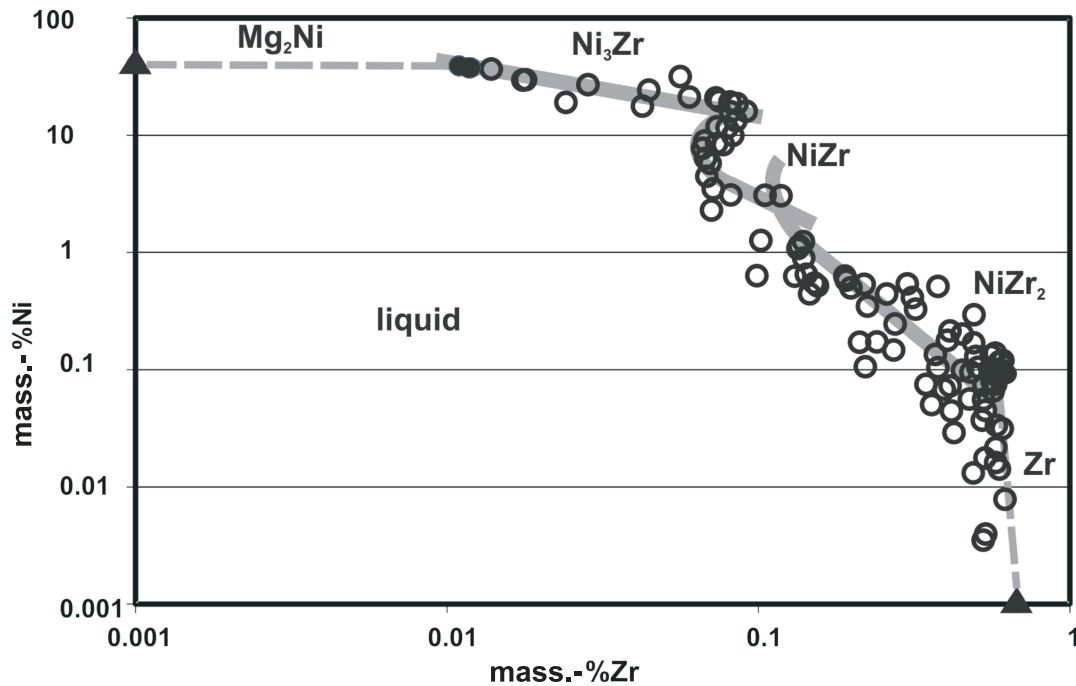


Abbildung 2-2 Gegenseitige Löslichkeit von Nickel und Zirkon in reinem Magnesium bei 720 °C mit eingezeichneten Gleichgewichtsphasen nach [62, 63]

Durch den Einsatz von Zirkon konnte das Nickel bis zu einem Gehalt von 0,084 mass.-% (0,076 at.-%) aus der Magnesiumschmelze entfernt werden. Die intermetallischen Phasen zur Nickelentfernung sind hier Ni_3Zr , NiZr und NiZr_2 , die im Gleichgewicht mit der reinen Magnesiumschmelze stehen. Die Schnittpunkte der Zwei- bzw. Dreiphasengebiete aus Abbildung 2-2 sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst.

Tabelle 2-1 Gleichgewichtszusammensetzungen der Schmelze der Zwei- bzw. Dreiphasengebiete bei 720 °C [63]

	mass.-% Ni	mass.-% Zr
Gleichgewicht Schmelze- Mg_2Ni	42,2	-
Gleichgewicht Schmelze- $\text{Mg}_2\text{Ni-Ni}_3\text{Zr}$	38,0	0,012
Gleichgewicht Schmelze- $\text{Ni}_3\text{Zr-NiZr}$	16,6	0,085
Gleichgewicht Schmelze- NiZr-NiZr_2	2,03	0,123
Gleichgewicht Schmelze- $\text{NiZr}_2\text{-Zr}$	0,084	0,610
Gleichgewicht Schmelze-Zr	-	0,630

Der niedrigste erreichbare Nickelgehalt liegt, wie oben bereits erwähnt, bei 0,084 mass.-%. Danach fällt keine Phase mehr aus, die Nickel enthält; die Legierung wird nur noch mit Zirkon verdünnt.

Die Berechnung der Löslichkeitsisothermen aus Abbildung 2-2 mit dem UIPF ergab die in Tabelle 2-2 zusammengefassten thermodynamischen Parameter, auf die in Kapitel 4 noch detaillierter eingegangen wird.

Tabelle 2-2 Parameter aus dem UIPF bei 720 °C aus den Voruntersuchungen^[63]

	Ni ₃ Zr	NiZr	NiZr ₂	ϵ_{NiNi}	ϵ_{NiZr}	ϵ_{NiNiZr}
A ₀	$2,5 \cdot 10^7$	$4,2 \cdot 10^5$	$1,75 \cdot 10^9$	7,3	-38	35
K	$0,313 \cdot 10^{10}$	$0,68 \cdot 10^5$	$1,662 \cdot 10^6$			

Daraus ergibt sich das folgende Dreistoffsystem für Nickel und Zirkon in Magnesium bei 720 °C, in dem die Löslichkeitsbereiche der gefunden intermetallischen Phasen entsprechend der Gehalte in Tabelle 2-1 eingetragen wurden.

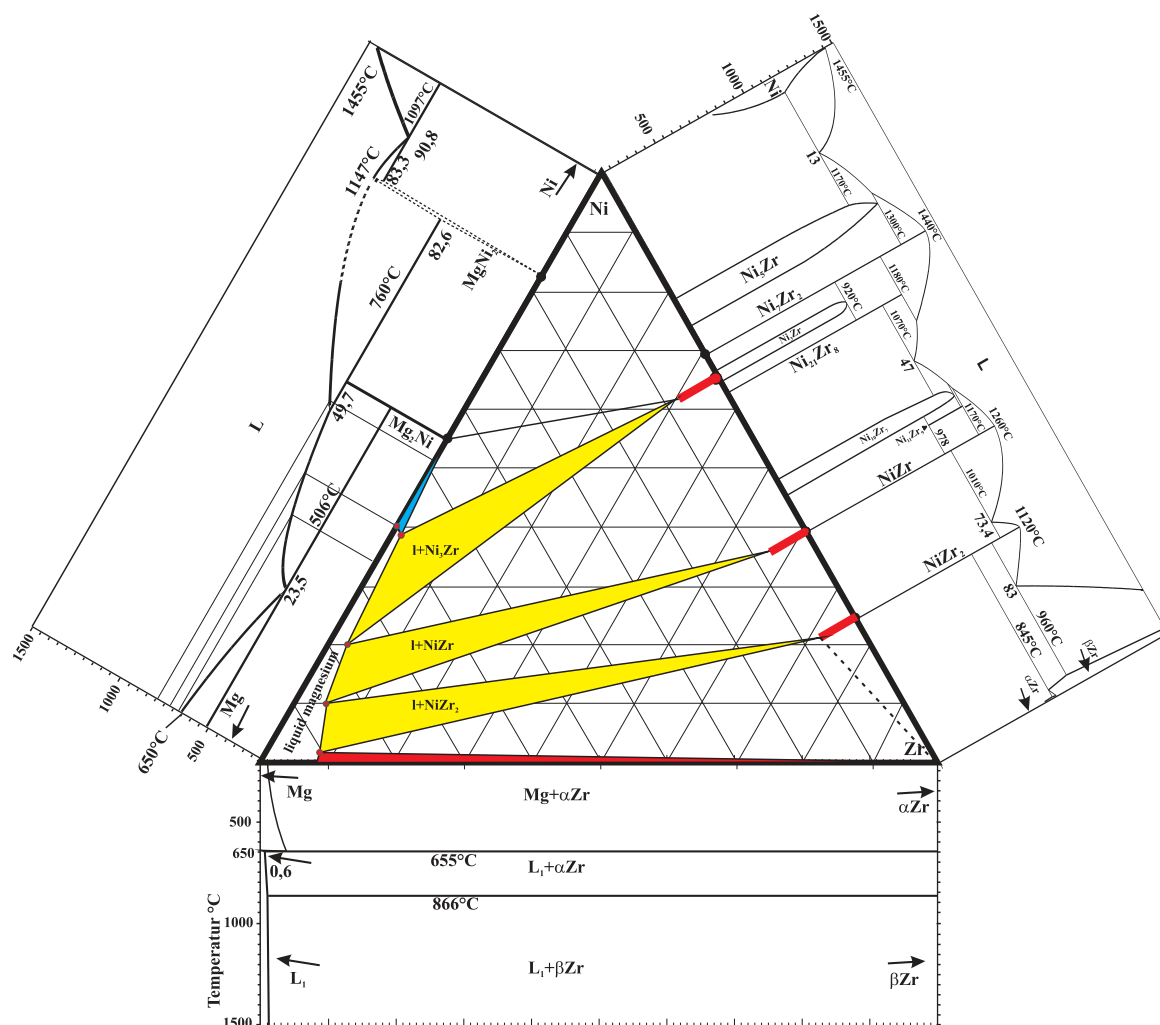


Abbildung 2-3 Schematisches Phasendiagramm Mg-Ni-Zr, Original aus [62] bzw. [63]

Einige der gebildeten intermetallischen Phasen des Systems Mg-Ni-Zr sind in Abbildung 2-4 dargestellt. Wie auch in der vorliegenden Arbeit (System Mg-Al-Ni-Zr) bilden sich die intermetallischen Phasen in Schalen um die Zirkonpartikel herum aus. In dieser Arbeit nimmt dabei nach außen hin der Aluminiumgehalt zu, in den Voruntersuchungen steigt aufgrund des

wesentlich größeren Anteils der Nickelgehalt von innen nach außen (vgl. Abbildung 2-4 mit Abbildung 4-14, S. 43, und Abbildung 4-20, S. 50, in Kapitel 4.2). Bei den intermetallischen Phasen der Schmelzen mit höherem Aluminiumgehalt wird das reine Zirkon meist durch den Aluminiumüberschuss bei der Phasenbildung verbraucht, sodass kaum Zirkonpartikel zurückbleiben (zu sehen in den übrigen REM-Aufnahmen aus Kapitel 4.2).

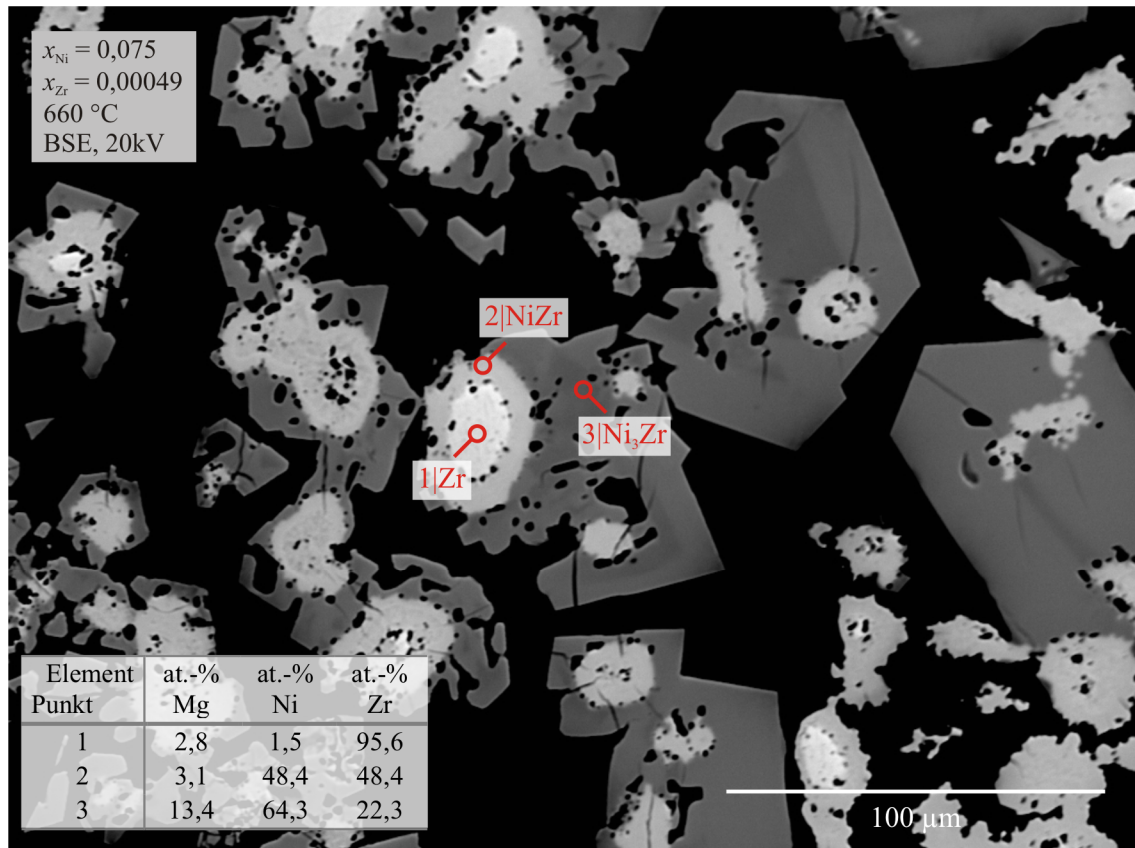


Abbildung 2-4 Intermetallische Phasen im Schlamm einer Probe aus Voruntersuchungen nach der Zugabe von Nickel und Zirkon zu reinem Magnesium bei 660 °C (NiZr_388, REM, BSE, Original aus [62])

Die Erkenntnisse der Voruntersuchungen werden in den folgenden Kapiteln im direkten Vergleich den Ergebnissen dieser Arbeit gegenüber gestellt.

2.3 Thermodynamische Grundlagen zur Berechnung der chemischen Gleichgewichte

Für die thermodynamische Betrachtung der Untersuchungen in dieser Arbeit werden zum einen Fällungsgeraden aufgestellt, die sich aus dem Massenwirkungsgesetz ergeben, und zum anderen der Unified Interaction Parameter Formalism angewendet, um die gegenseitige Löslichkeit von Nickel und Zirkon in einer Magnesium-Aluminium-Schmelze darzustellen und zu berechnen.

Die Fällungsgeraden nach Schneider und Stendel^[64] werden in Kapitel 4.1 aufgestellt und hergeleitet (Regressionsgeraden). Der Unified Interaction Parameter Formalism (UIPF) wird in Kapitel 4.3 präsentiert. Er beruht auf dem Wagner Interaction Parameter Formalism (WIPF)^[65] für

unendlich verdünnte Lösungen. Der WIPF wurde von Darken^[66, 67] auf das Gebiet der verdünnten Lösungen erweitert. Pelton und Bale^[68-70] modifizierten diese Ansätze mit dem UIPF insoweit, als dass sie auch für nicht verdünnte Lösungen konsistent sind. Der UIPF kann so in allen Fällen angewendet werden, da er sich zu allen übrigen Formalismen reduzieren lässt. Einen alternativen mathematischen Ansatz^[71] liefert Ghosh, der ebenfalls für alle Systeme gilt, hier aber keine Verwendung findet, um einen direkten Vergleich zu den thermodynamischen Betrachtungen aus den Voruntersuchungen^[43, 62, 63] gewährleisten zu können. Einen guten Überblick über die Anwendung der Formalismen liefern Lehmann^[72] und Malakov^[73]. Die Parameter zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den Komponenten des Systems werden von Lupis^[74] hergeleitet.

Eine sehr gute Erläuterung der nötigen thermodynamischen Grundlagen findet sich bei Kaptay^[75] und Tathgar^[33], weshalb hier auf eine weitere Darstellung verzichtet wird.

3 Die Herstellung, Reinigung und Analyse ausgesuchter Magnesium-Aluminium-Legierungen

Die Versuche wurden im Labormaßstab mit Legierungen von 100-150 g durchgeführt. In den folgenden Kapiteln werden die verwendeten Materialien, die Versuchsdurchführung und die Analysemethoden vorgestellt.

3.1 Eingesetzte Materialien

Zur Herstellung der Magnesium-Aluminium-Legierungen wurde Magnesium von ECKA Granules Germany GmbH bzw. von Magontec verwendet. Aluminium (Draht) von Seeberger GmbH & Co. KG wurde mit einer Handhebel-Bleischere in Abschnitte zerteilt. Durch einen Vergleichsversuch mit sehr reinem Aluminium (Raffinal, Norsk Hydro ASA) wurde sichergestellt, dass durch das Schneiden keine relevanten Mengen an Eisenverunreinigungen in die Schmelze eingetragen wurden. Für exakte Aluminium-Einwaagen, also kleine zu dosierende Mengen ($< 0,1$ g), wurde Aluminium-Band (Merck) verwendet. Nickel wurde nur bei großen Einwaagen (> 1 g) als Shots (Kugeln, Alfa Aesar), sonst in Form von Spänen eingewogen. Für die Herstellung sehr reiner Schmelzen wurde Nickel-Pulver von Chempur (Nickel powder -100 mesh 99,99%) verwendet. Das Zirkon wurde in Form einer 65Zr30Mg-Vorlegierung der Firma Hoesch eingesetzt bzw. für die sehr reinen Schmelzen in Form von Spänen der Firma STREM Chemicals Inc. (Zirconium crystal bar turnings 99,5%). Des Weiteren kamen die technischen Legierungen AS31 (Mg-3,0-3,9%Al-0,7-1,2%Si), AM50 (Magontec, Mg-5%Al-0,3-0,5%Mn), AJ62 (MEL Magnesium Elektron, Mg-6%Al-2,3-2,5%Sr), AZ91 (Magontec, Mg-9%Al-0,5-0,9%Zn), die Sekundärlegierung AZC1231 (Eigenherstellung, Mg-10-12%Al-2-3%Zn-1%Cu) sowie die Vorlegierung AlZr10 (KBM Affilips, Al-10%Zr) zum Einsatz.

Teilweise wurde Emgesal Flux 0 von Rheinkalk HDW als Schmelzeschutzsalz verwendet (Hauptbestandteile 40 % MgCl_2 , 24 % KCl, 30 % NaCl und 5 % MgO ^[18]). Es besitzt einen niedrigeren Schmelzpunkt als das Magnesium und eine Dichte von $2,17 \text{ g/cm}^3$ ^[76]. Die fehlenden Fluoridanteile begünstigen das Benetzungsverhalten des Salzes, so dass die auf der Magnesiumschmelze schwimmenden Oxide vom Salz umschlossen und so von der blanken Metalloberfläche als Dross abgetrennt werden. Durch die Oberflächenspannung des Magnesiums schwimmt das Salz auf der Magnesiumschmelze auf und schützt sie so vor weiterer Oxidation durch Luftkontakt.

Alle für diese Untersuchungen relevanten Inhaltstoffe und Verunreinigungen zu den oben aufgeführten Einsatzstoffen sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst.

Als reaktives Schutzgas wurde Schwefelhexafluorid 3.0 (SF₆) von Linde in Verbindung mit einer angemessenen Ofenbelüftung eingesetzt. Ausführliche Untersuchungen zur Schutzwirkung von SF₆ finden sich bei Aarstad et. al.^[77, 78].

Das bariumhaltige Raffinationssalz wurde selbst hergestellt: 35 mass.-% MgCl₂, 10 mass.-% KCl, 40 mass.-% BaCl₂ und 15 mass.-% MgF₂ wurden in einem Al₂O₃-Tiegel bei 750 °C Ofentemperatur geschmolzen. Die Masse wurde in Intervallen gerührt bis die Viskosität der Schmelze ausreichend niedrig war, um sie auf einer kalten Stahlplatte auszugießen. Anschließend wurde die erstarrte Masse in kleine Stücke gebrochen. Das Raffinationssalz dient im Gegensatz zum Schmelzeschutzsalz dazu, Verunreinigungen durch Sedimentation aus der Schmelze zu entfernen. Die Dichte des Salzes ist höher als die des Magnesiums (Dichtedifferenz 0,5-0,8 g/cm³^[18] im Vergleich zu Magnesium mit 1,74 g/cm³ (20 °C) bzw. 1,57 g/cm³ (720 °C)^[79]). Das im Salz enthaltene Barium lagert sich an Partikel und Oxide an und ist vor allem für die Raffination von zirkonhaltigen Magnesiumlegierungen geeignet.

Tabelle 3-1 Wichtige Inhaltstoffe/Verunreinigungen der verwendeten Materialien Mg, Al, Ni, Zr, AlZr, ZrMg, Schmelzsalz Emgesal Flux 0 in µg/g

	Mg	Al	Ni	Zr	Mn	Fe	Si	Ti	Hf	Cu	Zn
Mg ECKA			1 ¹		230 ¹	18 ¹	130 ¹			10 ¹	
Mg Magontec		92-140 ¹	<1 ¹		41-47 ¹	11-17 ¹	450-990 ¹			7-23 ¹	54 ¹
Al Seeberger	300 ²	99,5% ²			17 ¹ / 300 ²	2485 ¹ / 2500 ²	2000 ²	300 ²		300 ²	700 ²
Al Block			1,62 ¹		< 5 ¹	< 5 ¹					
Al Band					< 5 ¹	< 5 ¹					
Al Hydro	2,4 ²	99,99 % ²	1 ¹	0,5 ²	2 ¹	36 ¹ / 1,4 ²	8 ¹ / 2,8 ²	<0,1 ²		6 ¹ / 1,3 ²	<1 ²
Ni Späne	240	190		< 10	760	2300	170	10	< 10	230	90
Ni Shots Alfa Aesar			99,97% ²			60 ²				2 ²	0,5 ²
Ni Chempur			99,99% ²			23,8 ²		0,1 ²			
Zirkon STREM		<20 ²	<35 ²	99,5% ²	<25 ²	<50 ²	<10 ²	<25 ²	28 ²	<25 ²	
AlZr10 KBM Affilips	20 ¹	85,3% ¹	90 ¹	12,9% ¹	20 ¹	0,121% ¹	200 ¹	130 ¹	490 ¹	10 ¹	90 ¹
ZrMg Hoesch	28,2 % ¹	11 ¹	17 ¹	64,2% ¹	27 ¹	470 ¹	280 ¹	2 ¹	18 ¹	3 ¹	54 ¹
Emgesal Flux 0	12,8 % ¹	3 ¹	1 ¹	1 ¹	14 ¹	146 ¹	264 ¹			1 ¹	

¹ eigene Analyse (ICP-OES) ² Laut Hersteller

Weiterhin wurde der Einfluss der Verunreinigungen im ECKA Magnesium, Seeberger Aluminium, den Nickelspänen und der ZrMg Vorlegierung von Hoesch anhand von Vergleichsversuchen mit Reinstoffen (Mg Magontec, Al Hydro, Ni Chempur und Zr Strem) untersucht und als nicht ausschlaggebend eingestuft (Daten siehe Tabelle A-8 und Tabelle A-15).

3.2 Versuchsdurchführung

Für die Simulation eines verunreinigten Magnesiumschrottes wurden Magnesiumlegierungen mit verschiedenen Aluminiumanteilen hergestellt, die künstlich mit Nickel im Bereich von 0,001 bis 15 mass.-% verunreinigt wurden. Die Aluminiumgehalte orientierten sich an technischen Legierungen, wie AS31/AZ31 (mit 3 mass.-% Al), AJ62/AM60 (mit 6 mass.-% Al), AZ91 (mit 9 mass.-% Al) oder AZC1231 (mit 12 mass.-% Al). Um den Einfluss der Nickelaktivität auf den Verlauf der Löslichkeitsisothermen aufzunehmen, musste der Nickelgehalt bis auf 15 mass.-% ausgedehnt werden können^[43]. Derartig hohe Nickelgehalte können jedoch nur bei niedrigen Aluminiumgehalten ≤ 1 mass.-% bei Temperaturen um 700 °C in Magnesiumschmelzen eingestellt werden, wie aus Abbildung 3-1 nach Tathgar^[33] ersichtlich ist.

Abbildung 3-2 zeigt einen Überblick über den Standard-Versuchsablauf der Legierungsreihen MgAl 1 bis 12.

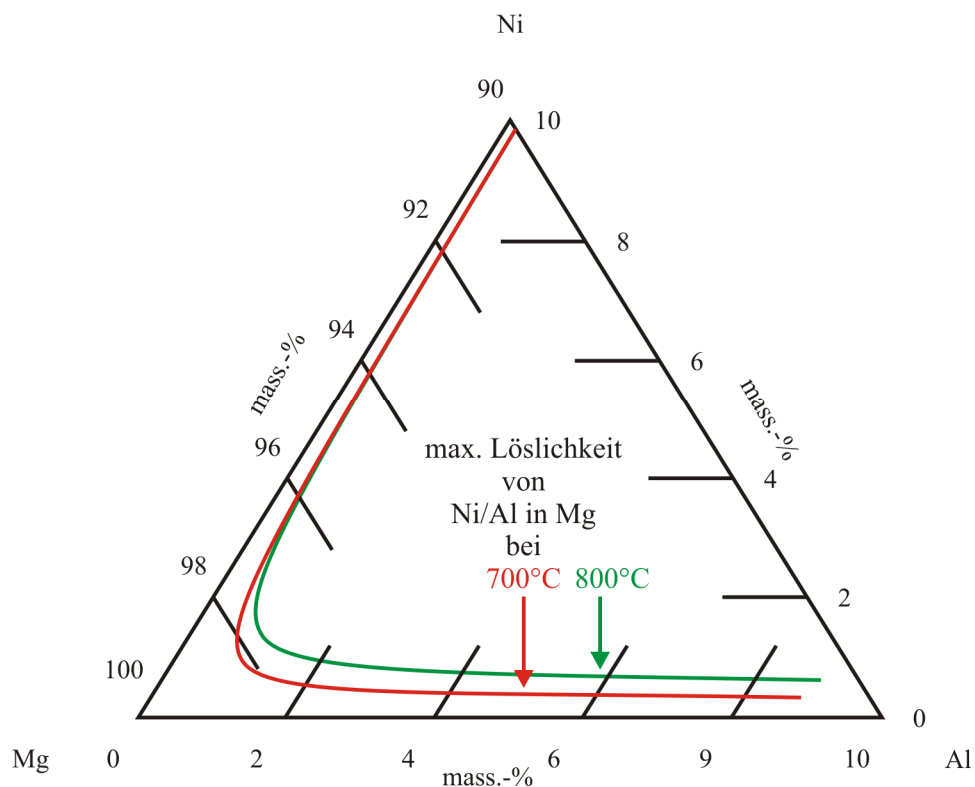


Abbildung 3-1 Löslichkeitsisothermen bei 700 und 800 °C im Teilsystem Ni-Mg-Al in der magnesiumreichen Ecke (nach Tathgar^[33])

Folglich wurden in dieser Arbeit für Nickelgehalte größer 0,5 mass.-% die Versuchslegierung MgAl 1 mit 1 mass.-% Aluminium verwendet. Auf eine Legierungsreihe mit 5 mass.-% Aluminium (entsprechend der Legierung AM50) wurde aufgrund der aus den übrigen Reihen gut abschätzbaren Tendenzen verzichtet, da die Löslichkeitsisothermen weniger stark als im Vorfeld angenommen vom Aluminiumgehalt abhängen und folglich sehr dicht beieinander liegen. Die verschiedenen Versuchsreihen wurden entsprechend des Aluminiumgehalts mit MgAl 1, MgAl 3,

MgAl 6, MgAl 9 und MgAl 12 bezeichnet. Ein zusammenfassendes Versuchsschema dieser Legierungsreihen in Abbildung 3-2.

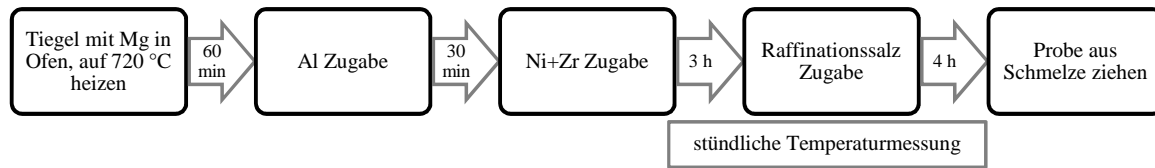


Abbildung 3-2 Schema des Versuchsablaufs der Legierungsreihen MgAl 1 bis 12

Es wurden für jede Schmelze $130(\pm 2)$ g Magnesium und eine dem gewünschten Gehalt entsprechende Menge Aluminium abgewogen. In einem zylindrischen ($D = 50$ mm, $H = 75$ mm), auf 110 °C vorgewärmten Al_2O_3 -Tiegel (reines Al_2O_3 , porenfreie Oberfläche, DEGUSSIT AL23, Friatec) wurden die Metalle sukzessive in einem widerstandsbeheizten Ofen (Nabertherm) bei 720 °C eingeschmolzen. Eine Skizze des Ofens ist in Abbildung 3-3 dargestellt. Die seitliche Beheizung der Tiegel ist hier von besonderem Vorteil: Würden die Tiegel von unten beheizt, träten starke vertikale Konvektionsströme in der Schmelze auf, die dem Absetzen von Verunreinigungen entgegen wirken.^[32] Die Sedimentation ist in dem hier verwendeten Aufbau folglich deutlich effektiver. Die für das Rühren notwendigen Al_2O_3 -Stäbe wurden gewogen und zu Beginn mit in den Ofen gestellt, um sie zu temperieren. Später wurden sie in der Schmelze positioniert. Zum Schutz der Schmelze wurde neben Schutzgas (100 % SF_6) zum Teil auch Schmelzsalz (Emgesal Flux 0) eingesetzt.

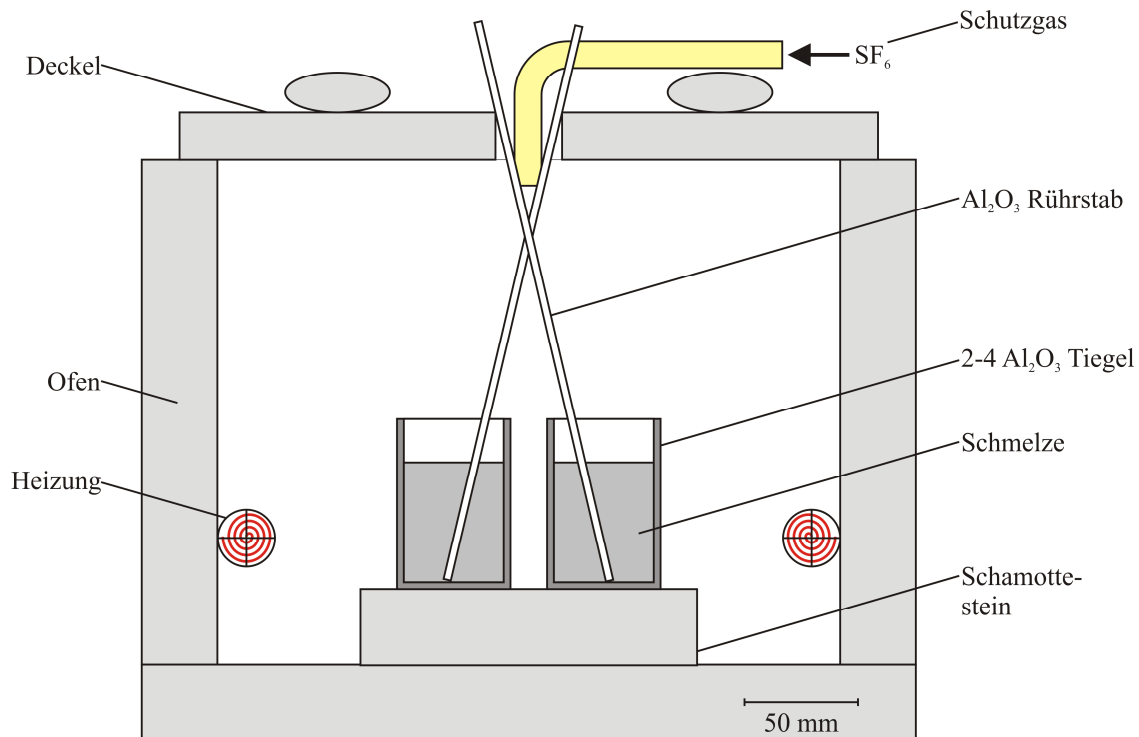


Abbildung 3-3 Skizze des seitlich widerstandsbeheizten Ofens und der Schutzgaszufuhr mit bis zu vier Schmelze-gefüllten Tiegeln inklusive ihrer Rührstäbe

Die Nickelmenge wurde gezielt variiert, um verschiedene Verunreinigungsgrade darzustellen. Es wurden Zirkonmengen von 0,5 - 1 mass.-% dazugegeben, um das Nickel durch die Bildung intermetallischer Phasen aus der Schmelze zu entfernen und diese so zu reinigen. Die Schmelze wurde für drei Stunden bei der gewünschten Temperatur gehalten und im Abstand von 10 - 15 Minuten gerührt, um eine gute Durchmischung und ein Gleichgewicht zwischen den einzelnen Phasen zu erreichen und die Zirkonlöslichkeit zu erhöhen^[80]. Ungelöste große Zirkonpartikel ($> 5 \mu\text{m}$) sammeln sich am Tiegelboden, kleinere Partikel ($< 3 \mu\text{m}$) verbleiben in der Schmelze, wo sie als Kristallisationskeime für die β -Phase ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) dienen.^[81] Die sich bildenden Phasen hängen von der Löslichkeit der einzelnen Komponenten untereinander und ihrer Menge ab. Stündlich wurden mit einem Thermoelement die Temperaturen der einzelnen Schmelzen aufgenommen und zusammen mit der Ofentemperatur notiert. Eine Temperaturabweichung zwischen den Tiegeln von $\pm 1\%$ wurde als akzeptabel hingenommen, zumal sich die Nickellöslichkeit im Bereich zwischen 700 und 720 °C auch bei niedrigen Aluminiumgehalten kaum verändert (vgl. Abbildung 3-1). Zur Absicherung wurden Versuche durchgeführt, um eine mögliche Veränderung des Gleichgewichts bei 770 °C und eine Erniedrigung der Versuchstemperatur auf 660 °C abzubilden. Die Raffinationszeit betrug hier zwar nur 15 Minuten, aber da die Vergleichsschmelzen eine ebenso geringe Raffinationszeit erfuhren, sind die Ergebnisse in sich konsistent. Es konnte, abgesehen von einem sehr geringen und somit nicht relevanten Schwanken der Nickelgehalte bei 660 °C, keine Veränderung der Gleichgewichtslage festgestellt werden. Die zugehörigen Temperaturen und Al/Ni/Zr-Gleichgewichtsdaten befinden sich im Anhang in Tabelle A-1.

Drei Stunden nach der Ni/Zr-Zugabe begann die Raffinationszeit. Dabei sedimentierten die gebildeten intermetallischen Phasen aus der Schmelze aus und reicherten sich im Tiegelschlamm an, bzw. bildeten ihn. Um diesen Prozess zu unterstützen und auch feinste Partikel zu entfernen, wurde Raffinationssalz auf BaCl_2 -Basis zugegeben (1,5 - 2,5 % der Legierungseinwaage). Der Rührstab wurde zu Beginn der Raffination entfernt und gewogen. Dies diente, zusammen mit dem Gewicht des zurückbleibenden Tiegelinhalts nach dem abschließenden Ausgießen, der Dross-Mengenbestimmung. Die Länge der Sedimentationszeit wurde experimentell ermittelt. Dazu wurde je Aluminiumgehalt eine Schmelze wie bisher beschrieben vorbereitet und dann über eine Dauer von fünf Stunden raffiniert. Stündlich wurden Proben aus der Schmelze entnommen. Die Ergebnisse sind in den drei Diagrammen der Abbildung 3-4 dargestellt (beim dritten Wert der Reihe MgAl_{12} wurde der Schlamm aufgewirbelt, was zu erhöhten Werten führte, und beim letzten Zr-Wert der gleichen Reihe unterlief ein Fehler in der Probennahme). Insbesondere beim Zirkon wird deutlich, dass eine Raffinationszeit von vier Stunden nötig ist, um sicherzustellen, dass die intermetallischen Phasen vollständig aus der Schmelze aussedimentieren und sich ein

Gleichgewicht einstellt. Dieses Verhalten deckt sich bezüglich des fein in der Schmelze verteilten Zirkons, was nur langsam aussedimentiert, mit den Angaben von Emley^[32].

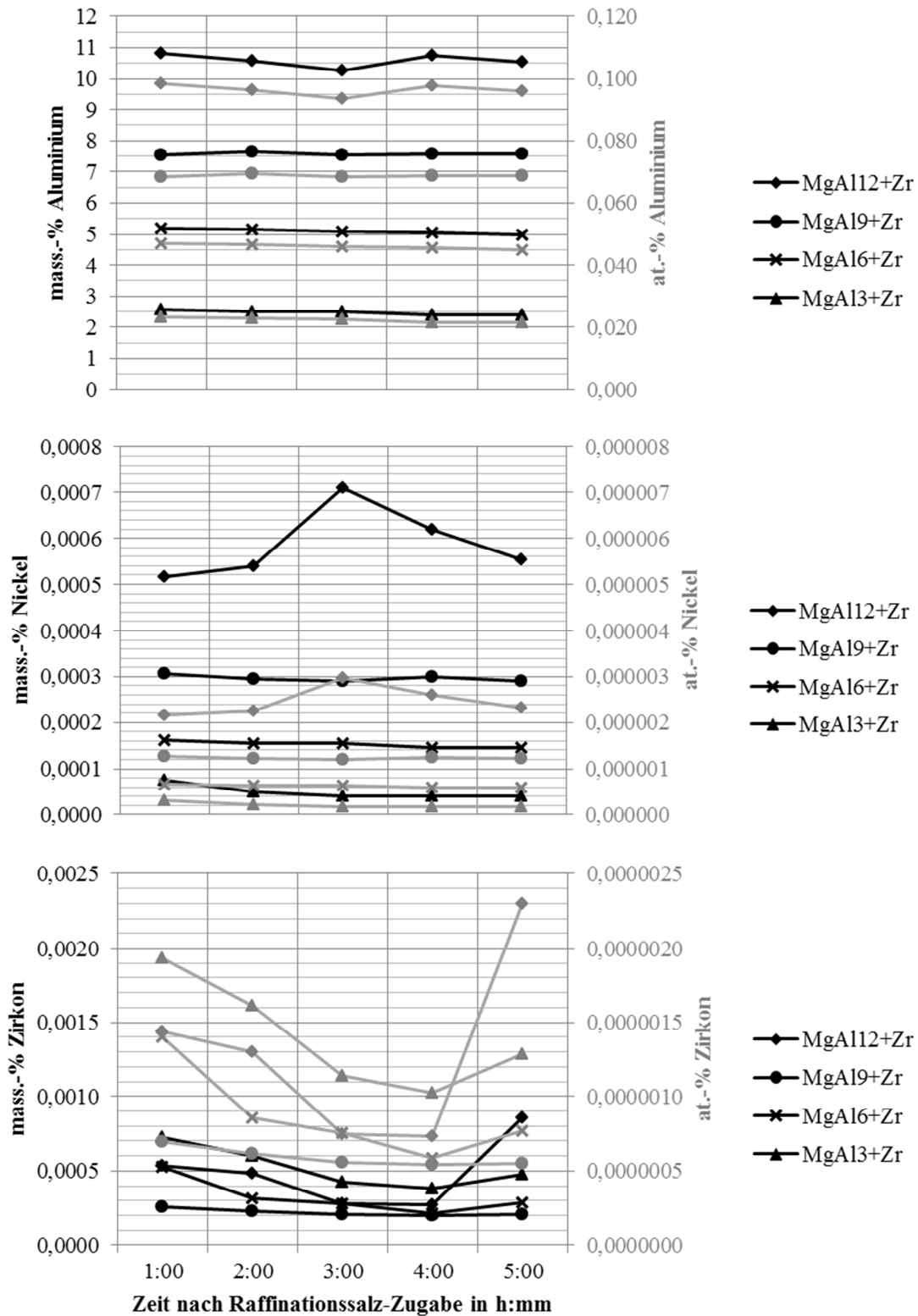


Abbildung 3-4 Zeitabhängigkeit der Al-, Ni- und Zr-Gehalte (mass.-% und at.-%) in Magnesiumschmelzen zur Bestimmung der optimalen Raffinationszeit (Proben Nr. MgAl3+Zr, MgAl6+Zr, MgAl9+Zr, MgAl12+Zr, 720 °C)

Diesen Untersuchungen zufolge wurde bei allen in dieser Arbeit untersuchten Schmelzen nach einer Absetzzeit von vier Stunden (mit stündlicher Temperaturkontrolle) mit einem Quarzrohr (5 mm Innendurchmesser) aus der Mitte der Schmelze eine Probe von 15-25 cm Länge (~ 6-7 g) gesaugt. Diese wurden mittels optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) analysiert (Details s. Kap. 3.3.1). Die gereinigte Schmelze wurde abgegossen; der Schlamm blieb aufgrund seiner höheren Viskosität^[32] zurück. Da Magnesiumlegierungen beim Abkühlen schrumpfen, konnte der Tiegelschlamm nach dem vollständigen Erkalten ohne Beschädigung des Tiegels entnommen werden. Ausgewählte Proben wurden anschließend unter dem Auflichtmikroskop (LM) und dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

Auf diese Weise wurden die in Tabelle 3-2 aufgeführten Legierungsreihen hergestellt, wobei es sich bei den angegebenen Daten um die Durchschnittsgehalte aller verwendeten Versuchsschmelzen handelt (vgl. Tabelle A-2 bis Tabelle A-6 im Anhang). Die Versuche zur Ermittlung der Raffinationszeit zählen als gesonderte Versuchsreihe nicht dazu.

Tabelle 3-2 Übersicht der Soll-/Ist-Aluminiumgehalte der produzierten Magnesiumlegierungsreihen

	MgAl 1	MgAl 3	MgAl 6	MgAl 9	MgAl 12
Al-Gehalt (Soll) in mass.-%	1	3	6	9	12
Al-Gehalt (Ist) in mass.-%	$0,8 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,3$	$8,5 \pm 0,6$	$11,4 \pm 0,4$
Al-Gehalt (Ist) in at.-%	$0,8 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,3$	$7,7 \pm 0,5$	$10,4 \pm 0,3$
Al-Gehalt (Ist) x_{Al}	$0,008 \pm 0,001$	$0,024 \pm 0,002$	$0,050 \pm 0,003$	$0,077 \pm 0,005$	$0,104 \pm 0,003$

Einige der Stabproben wurden mittels ICP-OES auf Chlor analysiert. Dessen Gehalt lag bei allen Proben unter 10 ppm. Ein Verbleiben der Salze (Schutz & Raffination) in der Legierung kann somit ausgeschlossen werden.

Um die Art der Probennahme zu verifizieren, wurde eine der Schmelzen (Proben Nr. 166, Einwaagen: 9 mass.-% Al, 0,3 mass.-% Ni, 0,5 mass.-% Zr; 720 °C) nach der Raffination und letzten Probennahme innerhalb des Tiegels abgekühlt. Die erstarrte, zylindrische Masse wurde der Länge nach zerteilt und im Auflichtmikroskop untersucht. Da die Schmelze verhältnismäßig schnell erstarrte (< 4 min) wird ein ungefährender Eindruck vom Zustand der Schmelze zum Zeitpunkt der Probennahme (Abbildung 3-5) gewonnen.

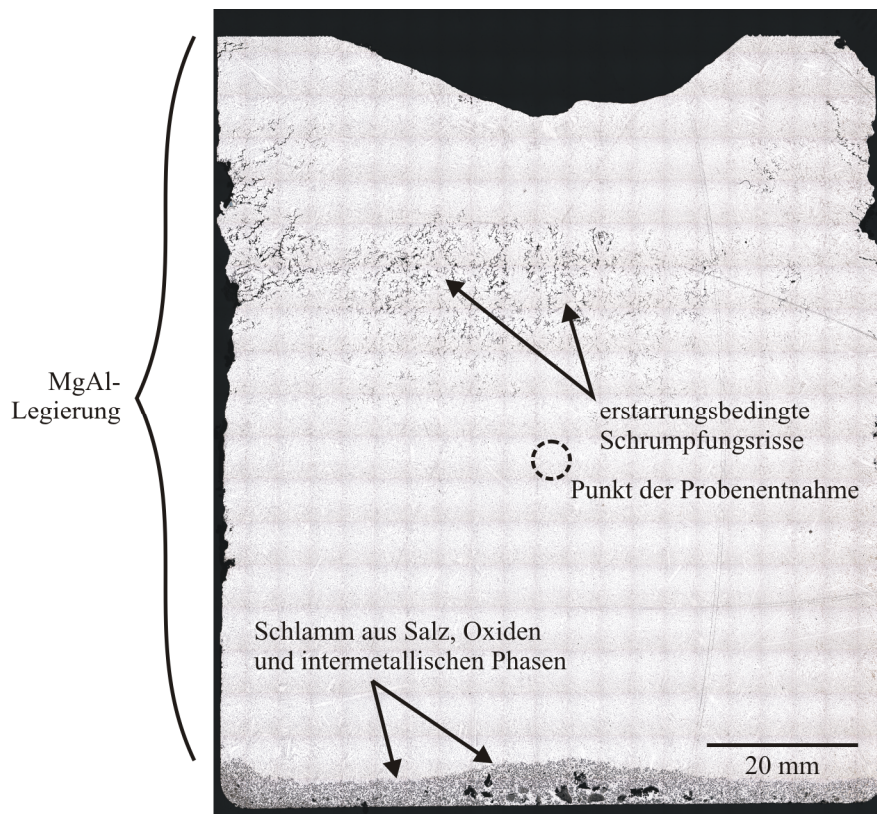


Abbildung 3-5 Schnitt durch einen Tiegel nach der Erstarrung: Unten ist der Schlamm zu sehen und im oberen Bereich die MgAl-Legierung (Probe Nr. NiZrAl 166, $x_{Al} = 0,075$; $x_{Ni} = 0,0005$; $x_{Zr} = 0,000001$ in der Metallphase, 720 °C) mit erstarrungsbedingten Spannungsrissen

Es ist deutlich zu sehen, dass sich der Schlamm aus Salz, Oxiden und intermetallischen Phasen am Grund des Tiegels gesammelt hat. Diese Beobachtungen decken sich mit den Aufnahmen von Davis und O'Reilly, die ausführliche Experimente über das Sedimentationsverhalten des Zirkons in Magnesium durchgeführt haben.^[82] Es kann also bei der Probennahme in der Mitte des Tiegels davon ausgegangen werden, dass keine Partikel aus dem Schlamm mitgesaugt werden, die das Ergebnis der chemischen Analyse verfälschen würden.

Der Einfluss der Verunreinigungen der Einsatzstoffe wurde anhand von Experimenten mit Reinstoffen (s. Kap. 3.1 und Tabelle 3-1) untersucht. Es wurde je ein Gehalt von 0,001 und 0,01 mass.-% Nickel bei 3/6/9/12 mass.-% Aluminium und 0,5 mass.-% Zirkon untersucht (Einsatzmengen). Es wurde die bereits beschriebene Versuchsreihenfolge leicht variiert und kein Schmelzsalz verwendet. Aufgrund der Feinheit des hierfür verwendeten Nickelpulvers (Chempur) wurde dieses gleich zu Beginn mit dem Magnesium in den Tiegel gegeben, damit ein vollständiger Übergang in die Schmelze garantiert werden konnte. Es wurde auf dem zu Blöcken geschnittenen Magnesium (Magontec) positioniert, um ein vorzeitiges Anreichern am Tiegelboden zu verhindern. Nach Zugabe und Aufschmelzen der zweiten Magnesiumcharge wurde das Zirkon (Strem) hinzugegeben und die Schmelze eine Stunde lang alle 10 min für 2 min gerührt, um die Verteilung des Zirkons zu gewährleisten. Dann wurde das Aluminium (Hydro) zugegeben. Daran schloss sich das oben beschriebene Vorgehen (3 Stunden alle 10-15 min rühren) an. Zum

Abschluss wurde vor und nach der Raffination, die hier nur 15 min betrug, je eine weitere Probe gezogen. Aus diesen Versuchen konnten mehrere Erkenntnisse abgeleitet werden:

- Die gewonnenen Ni/Zr-Datenpunkte fügten sich gut in die Versuchsreihen bei 3/6/9/12 mass.-% Al unter Zugabe von 0,5 mass.-% Zr bei 720 °C mit ähnlicher Raffinationszeit ein. Folglich haben die geringfügigen Verunreinigungen der Einsatzstoffe keinen störenden Einfluss auf das sich einstellende Phasengleichgewicht.
- Des Weiteren wurde hier zu einer Magnesium-Nickel-Schmelze erst Zirkon und dann Aluminium zugegeben, im Gegensatz zu den übrigen Versuchen, in denen zu einer Magnesium-Aluminium-Schmelze Nickel und Zirkon zugegeben wurde. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass es keinen Unterschied macht, wann die Nickel-Verunreinigung zugegeben wird, da im ersteren Fall Zirkon und Nickel durch Aluminium aus der Schmelze gefällt und das Gleichgewicht trotzdem erreicht wird.

Ein Überblick über alle Einwaagen und Gewichtsanteile liefern die Tabelle A-2 bis Tabelle A-8 im Anhang. Weitere Daten wie Endtemperatur, Menge an Schmelz- und Raffinationssalz, Masse der Probennahme, Anteil Dross und Masse der Restlegierung sind in Tabelle A-9 bis Tabelle A-15, ebenfalls im Anhang, verzeichnet.

3.3 Analysemethoden

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden vorgestellt.

3.3.1 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die chemische Analyse der Metallproben wurde mit einer ICP-OES (IRIS Intrepid II XDL, Thermo Scientific) durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die Proben in ein Becherglas eingewogen und sukzessiv in 18-prozentiger Salzsäure gelöst. Nach der Zugabe von 1 ml Wasserstoffperoxid (H_2O_2 30 %) wurde die Lösung leicht zum Sieden gebracht, um mögliche Reststoffe ebenfalls in Lösung zu bringen. Mit doppelt destilliertem Wasser wurde die Lösung auf ein definiertes Volumen verdünnt (i.d.R. 200 ml), um den optimalen Messbereich zu erreichen (1:10 bzw. 1:20 für hohe Gehalte mit Anpassung der Magnesiumkonzentration). Anschließend wurde sie mit Yttrium-Stammlösung als interner Referenz versetzt; diese dient dem Ausgleich eventuell auftretender Schwankungen der Zerstäubereffizienz durch veränderliche Matrixeinflüsse. Für sehr geringe Konzentrationen, wie bspw. im Fall von Zirkon, wurde Beryllium als interne Referenz verwendet. Im ICP wurde die Lösung zerstäubt und durch den Kern einer Plasmafackel geleitet. Die enthaltenen Elemente werden durch das Plasma angeregt und ionisiert und senden dabei eine charakteristische elektromagnetische Strahlung aus, anhand derer sie detektiert werden können. Die ICP-Geräteeinstellungen wurden exakt und reproduzierbar gewählt. Bei einer Plasmaleistung von 1150 W und einem Verhältnis von Zerstäuber- zu

Hilfsgasstrom von 0,65 l/min zu 1,5 l/min wurden je Probe drei Messungen à 25 s durchgeführt. Bei sehr geringer Zirkonkonzentration betrug die Messzeit 60 s. Die charakteristischen Wellenlängen der wichtigsten Elemente (Al, Ni, Zr) sowie die der verwendeten inneren Referenzen sind in der folgenden Tabelle 3-3 angegeben.

Tabelle 3-3 Charakteristische Wellenlängen λ_i der Elemente Al, Ni, Zr mit Nachweisgrenzen (NWG) und die der inneren Standards (Be, Y) der ICP-OES

λ_{Al} in nm	λ_{Ni} in nm	NWG _{Ni} in ppm	λ_{Zr} in nm	NWG _{Zr} in ppm	innere Referenzen:	λ_{Be} in nm	λ_Y in nm
167,081	216,556		257,139			234,861	224,306
308,215	221,647	0,04	316,597			313,042	377,422
394,401	227,021		327,305				
396,152	231,604	0,08	327,926	0,16			
	232,003		339,198	0,19			
	232,138		349,621	0,20			
			357,247				

Anm.: Die fettgedruckten λ_i sind die Linien größter Empfindlichkeit, die bei sehr geringen Konzentrationen verwendet werden. Die Nachweisgrenzen (NWG) wurden nach der Leerwertmethode entsprechend DIN 32645:2008-11 ermittelt und auf die Probeneinwaage (1,20 g - Endvolumen 200 ml - resultierende Konzentration 6,0 g/L) umgerechnet.

Bei der Auswertung der Spektren wurden zuerst gestörte Linien aus der Auswertung entfernt und anschließend aus den Mittelwerten der übrigen Linien die Elementgehalte ermittelt. Standardmäßig wurden alle Stabproben auf ihre Al-, Ni- und Zr-Gehalte analysiert. Bei ausgewählten Proben wurden zusätzliche Spektren aufgenommen. Des Weiteren wurden die verwendeten Ausgangsmaterialien auf bestimmte Elemente überprüft (s. Tabelle 3-1). Die Nachweisgrenze der ICP-OES ist wellenlängen-, element- und matrixabhängig. Sie liegt bei 5-50 µg/L* für die untersuchten Metalle bei einer Standardabweichung von maximal 0,5 %. Für die wesentlich niedrigeren Ni- und Zr-Nachweisgrenzen in Tabelle 3-3 bzw. die Messung der sehr geringen Nickel- und Zirkongehalte wurde die Kalibrierung der ICP-OES optimiert und die Messzeit erhöht. Da die Aluminiumgehalte im Vergleich wesentlich höher lagen, war dort eine Anpassung nicht nötig. Eine stichprobenartige chemische Analyse der Metallproben mit einer optischen Emissionsspektrometrie mit nachgeschaltetem Massenspektroskop (ICP-MS), die eine noch höhere Auflösung besitzt, bestätigte die Daten der ICP-OES auch bei geringen Konzentrationen.

3.3.2 Auflichtmikroskopie (LM)

Die in Harz (EpoFix Resin + Härter Kit, Struers) eingebetteten Schlammproben wurden im Querschnitt betrachtet, um die intermetallischen Phasen zu untersuchen. Zusätzlich wurden einige der aus der Schmelze entnommenen Stabproben im Querschnitt untersucht, um einen Einblick in die Legierungsmatrix zu erhalten. Beim Schleifen der Proben wurde Wasser, beim Polieren ein Wasser-Öl-Gemisch oder Ethanol als Schmier-/Kühlmittel verwendet. Als Poliermittel kamen polykristalline Diamantsuspensionen (6/3/1 µm Partikelgröße) zum Einsatz.

* entspricht bei etwa konstanter Einwaage von 1,2 g auf 200 ml, also 6,0 g/L einem Gehalt von 0,8-8 ppm

Von den präparierten Proben wurden Aufnahmen in verschiedenen Vergrößerungen (25-1000fach) erstellt.

3.3.3 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Ein CamScan CS 44 Rasterelektronenmikroskop (REM) mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und einem Moran Scientific Microanalysis X-ray Mapping System wurde für die optischen Untersuchungen der Proben und die halbquantitative Analyse der enthaltenen Elemente eingesetzt. Die BSE-Aufnahmen (back scattered electrons – Rückstreuungselektronen) zeigen Materialkontraste, die SE-Aufnahmen (secondary electrons – Sekundärelektronen) die Topografie der Proben. Für alle Untersuchungen wurde eine Anregungsspannung von 20 keV gewählt.

Die Auswahl der Elemente für die halbquantitative EDX-Analyse erfolgte mit Daten aus der ICP-OES: Die für die Experimente verwendeten Einsatzstoffe wurden dort auf Verunreinigungen untersucht. Lagen deren Gehalte oberhalb von 100 ppm oder waren sie aus der Literatur für ihre Neigung zur Bildung hier unerwünschter intermetallischer Phasen bekannt (z.B. Fe, Si, Mn)^[32], wurden sie ausgewählt (vgl. Tabelle 3-1 + verwendete Salze + SF₆). So wurde eine Reihe von Elementen zusammengestellt, mit denen eine EDX-Analyse der Proben die Verhältnisse der Elemente Mg, Al, Ni und Zr zueinander und ihre ungefähren Mengen korrekt darstellt (halbquantitative Analyse). Die Nachweisgrenze des EDX liegt bei 0,05 mass.-% bei einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ -1 %. Zur Identifikation der ausgefällten intermetallischen Phasen war dies ausreichend.

4 Die Gleichgewichte zwischen Nickel und Zirkon in aluminiumhaltigen Magnesiumlegierungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der chemischen Analyse der Versuchsschmelzen in Gleichgewichtsdiagrammen präsentiert. Sie zeigen die gegenseitige Löslichkeit von Nickel und Zirkon in Magnesium-Aluminium-Schmelzen bei 720 °C. Aus dem Verlauf der Kurven wird unter Anwendung des Henry'schen Gesetzes auf das in der Gleichgewichtsphase $\text{Al}_m\text{Ni}_n\text{Zr}_o$ vorliegende Ni:Zr-Verhältnis geschlossen. Dies lässt sich aus der Steigung der Geraden ermitteln, die die gegenseitigen Konzentrationen von Nickel und Zirkon beschreiben. Die Geraden liefern außerdem die Gehalte der Randsysteme Mg-Al-Ni und Mg-Al-Zr. Anschließend werden die im Tiegelschlamm vorliegenden Phasen licht- und elektronenmikroskopisch bestimmt. Aus den thermodynamischen Berechnungen werden die Wechselwirkungsparameter des Mg-Al-Ni-Zr-Systems bestimmt.

4.1 Experimentelle Ermittlung der Löslichkeit von Nickel und Zirkon in aluminiumhaltigen Magnesiumlegierungen

Die Ergebnisse der chemischen Analyse von Nickel und Zirkon der aus den Schmelzen entnommenen Proben werden als Konzentrationen bei jeweils konstantem Aluminiumgehalt gegeneinander aufgetragen. Es zeigen sich deutliche Tendenzen zu Löslichkeitsisothermen im Gleichgewicht: In Abbildung 4-1 sind die Nickel- und Zirkongehalte der hergestellten Schmelzen im Gleichgewicht bei jeweils konstantem Aluminiumgehalt und einer Temperatur von etwa 720 °C doppelt logarithmisch in einzelnen Diagrammen gegeneinander aufgetragen und in je drei Bereiche unterteilt. Die zugehörigen Zahlenwerte sind im Anhang in Tabelle A-2 bis Tabelle A-6 zu finden. Ein Ziel dieser Arbeit ist die thermodynamische Untersuchung der Gleichgewichte bei konstanten Aluminiumaktivitäten. Diese werden durch konstant gehaltene Atombrüche x_{Al} insbesondere bei niedrigen Aluminiumgehalten annähernd erreicht. Dies gelang in den einzelnen Versuchsreihen mit einer Abweichung von maximal $x_{\text{Al}} \pm 0,005$. Die tatsächlich erreichten Aluminiumgehalte der Magnesiumschmelzen lagen im Durchschnitt etwas unterhalb der hier angestrebten Werte von 1/3/6/9/12 mass.-%, da durch die Bildung der intermetallischen Phasen Aluminium aus der Schmelze entfernt wurde (Angabe unten rechts in den Diagrammen von Abbildung 4-1). Durch entsprechendes Zulegieren von Aluminium kann die Sollzusammensetzung in der Praxis problemlos nach Ende einer Raffination eingestellt werden.

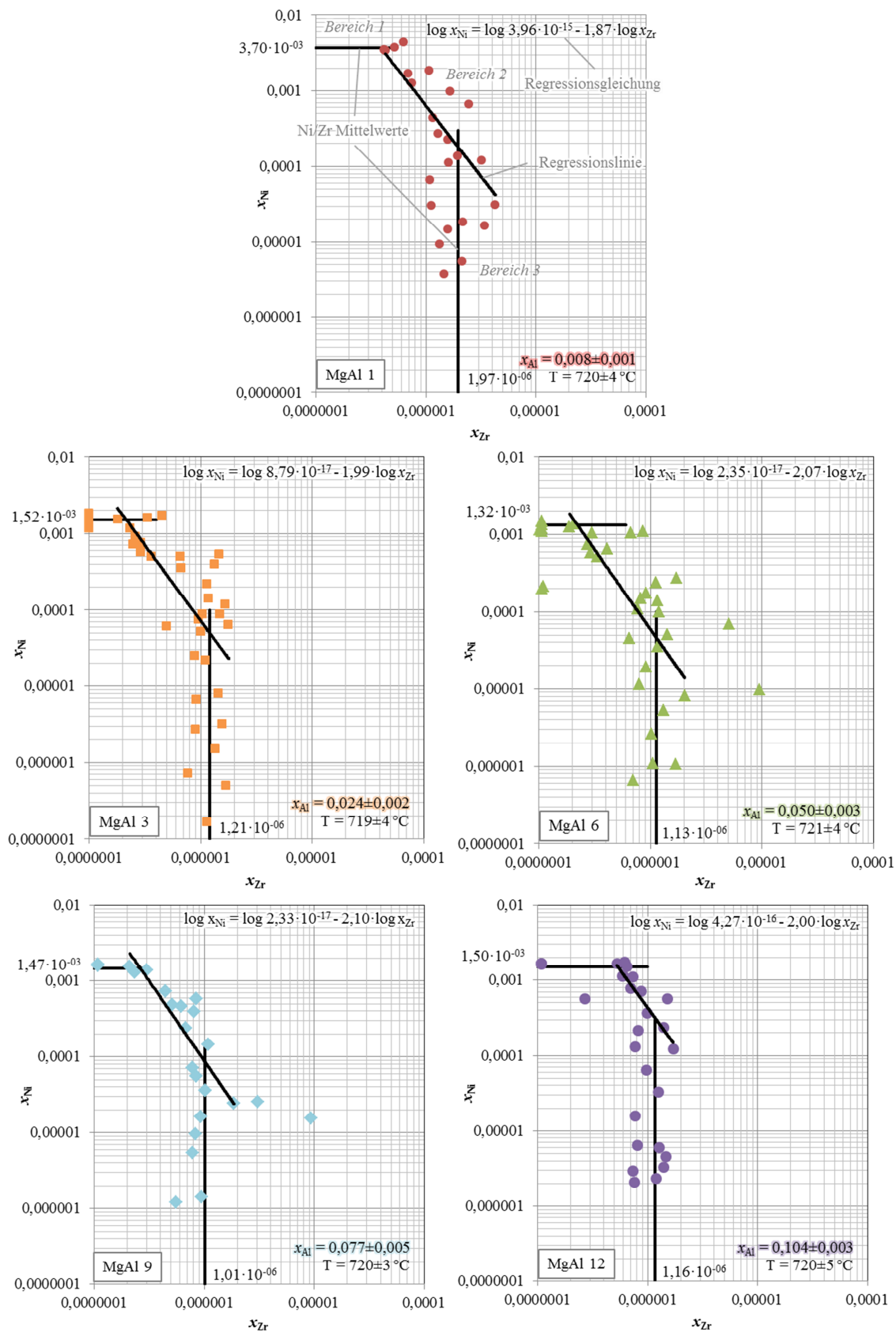


Abbildung 4-1 Experimentell ermittelte Nickel- und Zirkon-Gehalte in flüssigem Magnesium bei 720 °C für $x_{Al} = 0,008$; $x_{Al} = 0,024$; $x_{Al} = 0,050$; $x_{Al} = 0,077$; $x_{Al} = 0,104$ inklusive der gebildeten Mittelwertgeraden der Randbereiche (Bereiche 1 und 3) konstanter Ni- bzw. Zr-Werte und der Regressionslinien im Ni/Zr-Abhängigkeitsbereich (Bereich 2)

Die Diagramme in Abbildung 4-1 weisen zum Teil eine nicht unerhebliche Streuung der Werte auf. Es lassen sich jedoch drei Bereiche unterscheiden (siehe auch Tabelle 4-1): Beginnend bei sehr niedrigen Zirkongehalten bis etwa $x_{Zr} = (2-5) \cdot 10^{-7}$ ändern sich die Nickelgehalte der vier unteren Systeme nur wenig (Bereich 1). Sie liegen bei $x_{Ni} = 0,0015$ bzw. $0,0013$ für die Systeme MgAl 3 bis 12. Das System MgAl 1 hat aufgrund des niedrigen Aluminiumgehaltes eine deutliche höhere maximale Nickellöslichkeit von $x_{Ni} = 0,0037$ (vgl. auch Nickellöslichkeiten in Abbildung 4-2). Im Anschluss an Bereich 1 folgt bei allen Systemen ein steiler Abfall der Nickelgehalte auf $x_{Ni} = 5 \cdot 10^{-5}$ bzw. $9 \cdot 10^{-5}$ ($x_{Ni} = 2 \cdot 10^{-4}$ bzw. $3 \cdot 10^{-4}$ für MgAl 1 bzw. MgAl 12) bei Zirkongehalten von $x_{Zr} = 1 \cdot 10^{-6}$ ($x_{Zr} = 2 \cdot 10^{-6}$ bei MgAl 1) im Bereich 2. Schließlich bleiben die Zirkongehalte in Bereich 3 mit weiter fallenden Nickelgehalten konstant bei etwa $x_{Zr} = 1 \cdot 10^{-6}$ ($2 \cdot 10^{-6}$ bei MgAl 1). Eine Zusammenfassung dieser Werte ist in Tabelle 4-1 gegeben.

Tabelle 4-1 Ni/Zr-Gleichgewichte der drei Löslichkeitsbereiche für die Legierungsreihen MgAl 1 bis 12

	Bereich 1		Bereich 2				Bereich 3	
	MW	bis	von		bis		von	MW
	x_{Ni}	x_{Zr}	x_{Ni}	x_{Zr}	x_{Ni}	x_{Zr}	x_{Ni}	x_{Zr}
MgAl 1	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-6}$
MgAl 3	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
MgAl 6	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
MgAl 9	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$
MgAl 12	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-6}$
in mass.-%								
MgAl 1	0,89	0,0001	0,89	0,0001	0,0430	0,0007	0,0430	0,0007
MgAl 3	0,37	0,0001	0,37	0,0001	0,0120	0,0005	0,0120	0,0005
MgAl 6	0,32	0,0001	0,32	0,0001	0,0111	0,0004	0,0111	0,0004
MgAl 9	0,35	0,0001	0,35	0,0001	0,0207	0,0004	0,0207	0,0004
MgAl 12	0,36	0,0002	0,36	0,0002	0,0762	0,0004	0,0762	0,0004

MW = Mittelwert

Es fällt auf, dass trotz des variablen Aluminiumgehaltes der Systeme MgAl 1 bis 12 der mittlere Nickelgehalt im Bereich 1 wie auch der mittlere Zirkongehalt im Bereich 3 etwa konstant sind. In diesen beiden Bereichen sind die Nickel- bzw. Zirkongehalte vom jeweils anderen Gehalt nahezu unabhängig. Eine gegenseitige Abhängigkeit besteht dagegen in Bereich 2. Eine solche Aufteilung deutet auf unterschiedliche Gleichgewichtsphasen in den drei Bereichen hin. Entsprechend wurden in den metallographischen Untersuchungen unterschiedliche intermetallische Phasen in den Schlämmen der Proben der drei Bereiche gefunden, die sich von System zu System in ihrer Zusammensetzung nur unwesentlich ändern. Eine Auswahl dieser Phasen wird im Kapitel 4.2 vorgestellt.

Die gebildeten Mittelwerte für Nickel im Bereich 1 (maximale Nickellöslichkeiten) stimmen, umgerechnet in Massenprozent, gut mit den von Tathgar^[33] angegebenen Nickel-Löslichkeitsbereichen der entsprechenden Aluminiumgehalte in Abbildung 4-2 überein, obwohl dort kein Zirkon anwesend ist.

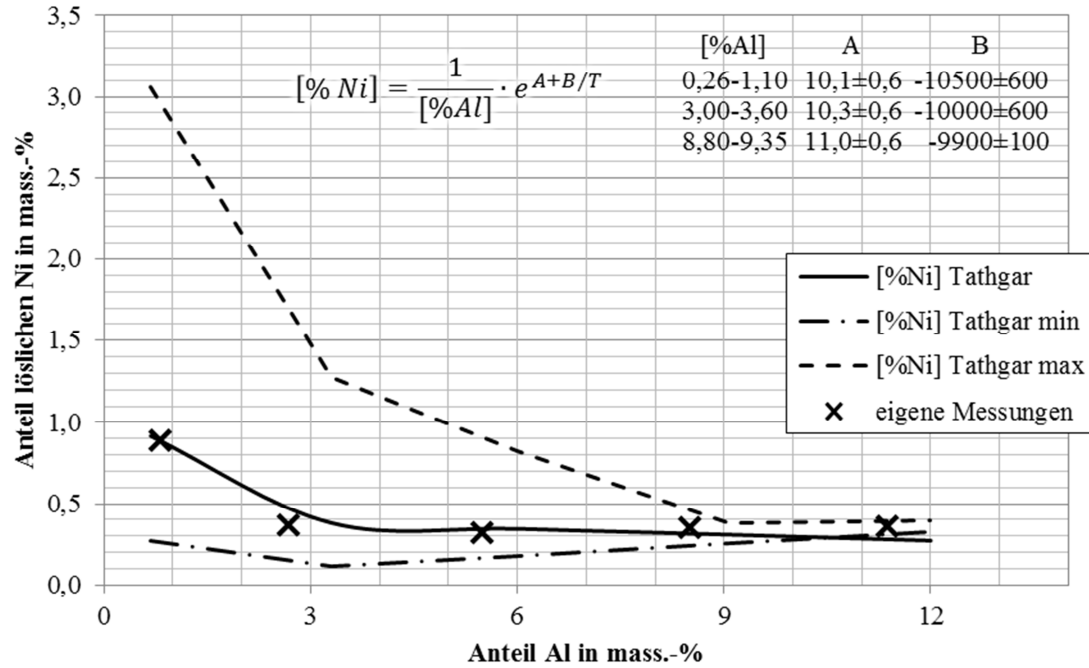
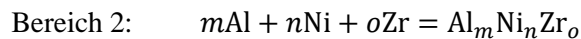


Abbildung 4-2 Löslichkeitsisothermen des Mg-Al-Ni-Systems für 720 °C berechnet nach Tathgar^[33] mit den ermittelten maximalen Nickellöslichkeiten der in dieser Arbeit untersuchten Systeme

Bezüglich der maximalen Zirkonlöslichkeit zeigt ein Vergleich mit dem System Mg-Al-Zr von Ichikawa^[83], dass durch die Anwesenheit des Nickels in dem hier betrachteten Mg-Al-Ni-Zr-System die Zirkonlöslichkeit auf 4 bzw. 7 ppm stark gesenkt wird. Dort wird eine Zirkonlöslichkeit von 0,2 mass.-% für einen Aluminiumgehalt von 0,8 mass.-% ohne Nickel angegeben. Ein Vergleich mit Emley^[32] bzw. Schneider und Stendel^[64] ist trotz ähnlicher Systeme nicht möglich, da dort wesentlich geringere Aluminiumgehalte untersucht wurden.

Formal können für die drei Bereiche der Löslichkeitsisothermen in Abbildung 4-1 (Ni/Zr-Gleichgewichtsdiagramme) die nachfolgenden Reaktionsgleichungen ohne Berücksichtigung einer potentiellen Magnesiumlöslichkeit formuliert werden:



Die m , n , o in den drei Gleichungen müssen zahlenmäßig nicht identisch sein. Die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten sind in den Gleichungen (4-1) bis (4-3) aufgeführt, unter der Annahme, dass die Aktivität der intermetallischen Phasen $a_{Al_mNi_n}$, $a_{Al_mNi_nZr_o}$, $a_{Al_mZr_o}$ Eins und die Aktivität a_{Al} des Aluminiums konstant sei (im Experiment vorgegeben, $x_{Al} = \text{const.}$).

Bereich 1:
$$K_1 = \frac{a_{Al_mNi_n}}{a_{Al}^m \cdot a_{Ni}^n} \xrightarrow{a_i = \gamma_i^0 x_i} K'_1 = \frac{1}{x_{Al}^m \cdot x_{Ni}^n} \Rightarrow K''_1 = \frac{1}{x_{Ni}^n}, \quad (4-1)$$

$$\begin{aligned}
\text{Bereich 2: } K_2 &= \frac{a_{\text{Al}_m\text{Ni}_n\text{Zr}_o}}{a_{\text{Al}}^m \cdot a_{\text{Ni}}^n \cdot a_{\text{Zr}}^o} \xrightarrow{a_i = \gamma_i^0 x_i} K'_2 = \frac{1}{x_{\text{Al}}^m \cdot x_{\text{Ni}}^n \cdot x_{\text{Zr}}^o} \\
&\Rightarrow x_{\text{Ni}}^n = \frac{1}{K'_2 \cdot x_{\text{Al}}^m \cdot x_{\text{Zr}}^o} \Rightarrow \log x_{\text{Ni}}^n = \log \frac{1}{K'_2 \cdot x_{\text{Al}}^m} - \log x_{\text{Zr}}^o \\
&\Rightarrow n \cdot \log x_{\text{Ni}} = \log \frac{1}{K'_2 \cdot x_{\text{Al}}^m} - o \cdot \log x_{\text{Zr}} \\
&\Rightarrow \log x_{\text{Ni}} = \frac{1}{n} \cdot \log \frac{1}{K'_2 \cdot x_{\text{Al}}^m} - \frac{o}{n} \cdot \log x_{\text{Zr}} \\
&\Rightarrow \log x_{\text{Ni}} = \log K_2'' - \frac{o}{n} \cdot \log x_{\text{Zr}},
\end{aligned} \tag{4-2}$$

$$\text{Bereich 3: } K_3 = \frac{a_{\text{Al}_m\text{Zr}_o}}{a_{\text{Al}}^m \cdot a_{\text{Zr}}^o} \xrightarrow{a_i = \gamma_i^0 x_i} K'_3 = \frac{1}{x_{\text{Al}}^m \cdot x_{\text{Zr}}^o} \Rightarrow K_3'' = \frac{1}{x_{\text{Zr}}^o}. \tag{4-3}$$

Die Aktivität der intermetallischen Phasen wird hier zu Eins gesetzt, da im Gegensatz zu den Voruntersuchungen^[43, 62, 63] bei den hier gefundenen intermetallischen Phasen keine Magnesiumlöslichkeit bekannt ist bzw. im REM gemessen wurde. (Würde die Phase bspw. 20 % Magnesium lösen, so wäre die Aktivität 0,8.) Für unendlich verdünnte Lösungen (Henry'scher Bereich) hinsichtlich der Nickel- und Zirkongehalte x_i (anstelle der Aktivitäten a_i) folgen nach den obigen Umformungen die prinzipiellen Gleichungen

$$\text{Bereich 1: } \log x_{\text{Ni}} = \log \frac{1}{n \cdot K_1''} \tag{4-4}$$

$$\text{Bereich 2: } \log x_{\text{Ni}} = \log K_2'' - s \cdot \log x_{\text{Zr}} \quad (s = o/n = \text{Steigung}) \tag{4-5}$$

$$\text{Bereich 3: } \log x_{\text{Zr}} = \log \frac{1}{o \cdot K_3''} \tag{4-6}$$

wobei die Gleichung (4-5) für Bereich 2 im Aufbau den Geradengleichungen der Regressionslinien aus Abbildung 4-1 gleicht (oben rechts in den Gleichgewichtsdiagrammen). Sie entspricht der von Schneider und Stendel angegebenen Fällungsgeraden^[64]. Für eine Bestimmung der K_i'' müssen zuerst die Verbindungen Al_mNi_n , $\text{Al}_m\text{Ni}_n\text{Zr}_o$ und Al_mZr_o identifiziert werden.

Aus den Steigungswerten s im Bereich 2 (vgl. Abbildung 4-1, Ni/Zr-Gleichgewichtsdiagramme) lassen sich für die verschiedenen Aluminiumgehalte die folgenden Phasen prognostizieren:



Dabei ist der stöchiometrische Koeffizient m für Aluminium aus der Steigung nicht zu ermitteln. Mehrere Aussagen in der Literatur^{[54],[58],[53],[61]} deuten darauf hin, dass es sich bei den Legierungsreihen MgAl 3 bis 12 um die gleiche intermetallische Phase Al_5NiZr_2 handelt, die im Gleichgewicht mit der MgAl-Schmelze bei unterschiedlichen Aluminiumgehalten gebildet wird. Bei MgAl 1 liegt das Ni/Zr-Verhältnis etwas niedriger; die metallographische Untersuchung

bestätigt aber auch hier eindeutig die Phase Al_5NiZr_2 . Für den Bereich 2 ergeben sich durch lineare Regression (Trendlinien mit Geradengleichung in Abbildung 4-1) die Werte für K_2'' und s bei den untersuchten Aluminiumgehalten ($m = 5$, $n = 1$ und $o = 2$, $s = o/n$). Aus den metallographischen Untersuchungen werden für den Bereich 1 die Phase $\text{Al}_2\text{Ni}^\dagger$, also $m = 2$ und $n = 1$, und für den Bereich 3 die Phase Al_3Zr ($m = 3$ und $o = 1$) angenommen, da diese metallographisch identifiziert wurden. Die in den metallographischen Untersuchungen vorwiegend gefundenen Phasen sind in das Dreistoffsystem aus Kapitel 2.1 eingetragen (Abbildung 4-3).

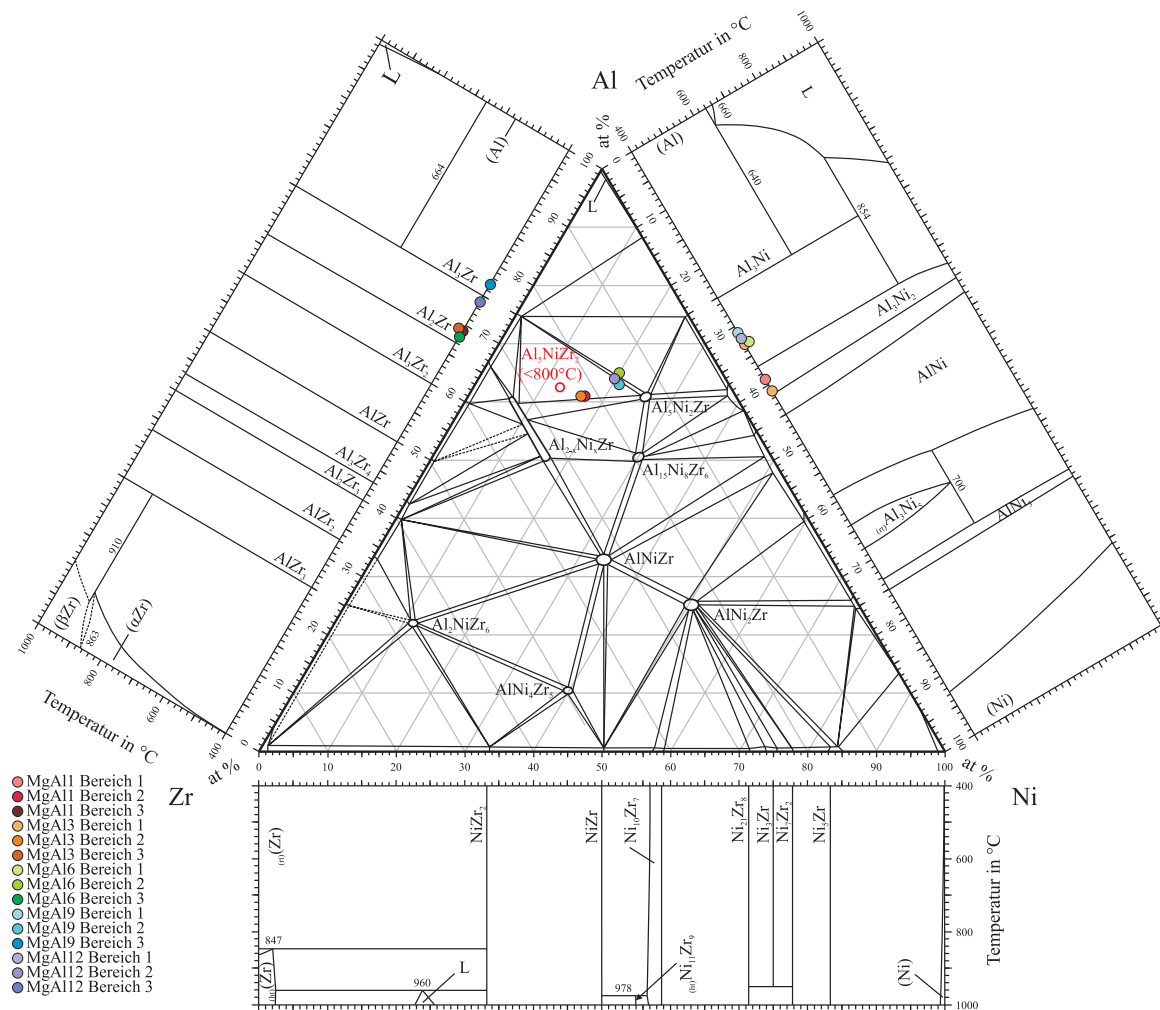


Abbildung 4-3 Ternäres, isothermes Al-Ni-Zr-System bei 800 °C mit den zugehörigen binären Randsystemen Al-Ni, Ni-Zr und Zr-Al und der ternären Phase Al_5NiZr_2 , die hier nachträglich zur Orientierung eingezeichnet wurde (nach [42, 54-56]). Zusätzlich sind die gemittelten Zusammensetzungen der REM-Auswertungen aller Legierungsreihen eingetragen.

Die oben genannten Daten als Grundlage genommen, lassen sich so die K_i'' berechnen bzw. aus Abbildung 4-1 ablesen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst.

[†]Existiert im System Al-Ni nicht, Erklärung dazu folgt im Kapitel 4.2.1 der metallographischen Untersuchungen, S. 31

Tabelle 4-2 Abgeschätzte Konstanten der drei Bereiche der gesuchten Löslichkeitsisothermen bei jeweils konstanten Aluminiumgehalten

		MgAl 1	MgAl 3	MgAl 6	MgAl 9	MgAl 12
	x_{Al}	0,008	0,024	0,050	0,077	0,104
Bereich 1	K_1''	$2,70 \cdot 10^2$	$6,56 \cdot 10^2$	$7,59 \cdot 10^2$	$6,79 \cdot 10^2$	$6,66 \cdot 10^2$
Bereich 2	K_2''	$3,96 \cdot 10^{-15}$	$8,79 \cdot 10^{-17}$	$2,35 \cdot 10^{-17}$	$2,33 \cdot 10^{-17}$	$4,27 \cdot 10^{-16}$
	s	1,87	1,99	2,07	2,10	2,00
Bereich 3	K_3''	$5,07 \cdot 10^5$	$8,30 \cdot 10^5$	$8,85 \cdot 10^5$	$9,90 \cdot 10^5$	$8,61 \cdot 10^5$

Aus den Konstanten K_2'' lassen sich mit den Aktivitätskoeffizienten für Aluminium, Nickel und Zirkon, $\gamma_{Al}^0 = 0,483^{[33]}$, $\gamma_{Ni}^0 = 0,036^{[33]}$ und $\gamma_{Zr}^0 = 171^{[63]}$, die Gleichgewichtskonstanten für die Phase Al_5NiZr_2 im Bereich 2 bestimmen. Die Al- und Ni-Aktivitätskoeffizienten wurden dafür über den Zusammenhang^[63] $\ln \gamma_i^0(T_2) = \ln \gamma_i^0(T_1) \cdot \frac{T_2}{T_1}$ auf eine Temperatur von 720 °C umgerechnet. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten erfolgt über $K_2' = \gamma_{Al}^0 \cdot \gamma_{Ni}^0 \cdot \gamma_{Zr}^0 \cdot K_2$ (Umformung im ersten Schritt aus Gl. (4-2), S. 29). So ergeben sich die in Tabelle 4-3 zusammengefassten Gleichgewichtskonstanten der Verbindung Al_5NiZr_2 bei 720 °C für Aluminiumgehalte von 1 bis 12 mass.-%.

Tabelle 4-3 Gleichgewichtskonstanten der Verbindungen Al_5NiZr_2 bei 720 °C für Aluminiumgehalte von 1 bis 12 mass.-%

	MgAl 1	MgAl 3	MgAl 6	MgAl 9	MgAl 12
$K_{Al_5NiZr_2}(720\text{ °C})$	$3,80 \cdot 10^{23}$	$5,04 \cdot 10^{22}$	$4,72 \cdot 10^{21}$	$5,25 \cdot 10^{20}$	$6,40 \cdot 10^{18}$

Die Gleichgewichtskonstanten der einzelnen Verbindungen in Tabelle 4-3 unterscheiden sich von Legierungsreihe zu Legierungsreihe leicht, da die Ni/Zr-Löslichkeit durch die steigenden Aluminiumgehalte leicht verändert wird. Insgesamt zeichnet sich mit steigendem Aluminiumgehalt eine fallende Tendenz in der Größe der Konstanten ab. In der späteren thermodynamischen Betrachtung wird sich zeigen, dass die echte Gleichgewichtskonstante K für Al_5NiZr_2 noch höher liegt. Diese Methode zur Bestimmung von K über die Regressionsgeraden ist folglich für die hier vorliegende Anzahl an Datenpunkten nicht ausreichend genau.

An den Punkten, in denen je zwei Löslichkeitsbereiche aufeinander treffen, liegt ein Dreiphasengleichgewicht vor. Diese Schnittpunkte lassen sich aus den Ni/Zr-Gleichgewichten der drei Löslichkeitsbereiche in Tabelle 4-1 extrahieren und sind hier noch einmal einzeln in Tabelle 4-4 zusammengefasst.

Tabelle 4-4 Schnittpunkte der beiden Dreiphasengleichgewichte Schmelze-Al₂Ni-Al₅NiZr₂ und Schmelze-Al₅NiZr₂-Al₃Zr bei 720 °C

Gleichgewicht	Schmelze-Al ₂ Ni-Al ₅ NiZr ₂		Schmelze-Al ₅ NiZr ₂ -Al ₃ Zr	
	mass.- % Ni	mass.- % Zr	mass.- % Ni	mass.- % Zr
MgAl 1	0,89	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,043	$7,4 \cdot 10^{-4}$
MgAl 3	0,37	$8,1 \cdot 10^{-5}$	0,012	$4,5 \cdot 10^{-4}$
MgAl 6	0,32	$8,3 \cdot 10^{-5}$	0,011	$4,2 \cdot 10^{-4}$
MgAl 9	0,35	$9,7 \cdot 10^{-5}$	0,021	$3,8 \cdot 10^{-4}$
MgAl 12	0,36	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,076	$4,3 \cdot 10^{-4}$

Die Löslichkeitsisothermen, die diese Schnittpunkte ergeben, wurden zwar wie in den Voruntersuchungen mit dem UIPF berechnet, jedoch handelte es sich dort um das System Mg-Ni-Zr und nicht um das System Mg-Al-Ni-Zr, wie es hier der Fall ist. In der vorliegenden Arbeit ist die einzelne Phase Al₅NiZr₂ identifiziert und berechnet worden (Abbildung 4-1, S. 26); in den Voruntersuchungen handelte es sich um die drei Phasen Ni₃Zr, NiZr und NiZr₂ (Abbildung 2-2, S. 8). Es ergeben sich dort durch das fehlende Aluminium andere Ni-/Zr-Konzentrationen und insbesondere veränderte Ni-/Zr-Löslichkeiten in den Randbereichen geringer Nickel- bzw. Zirkongehalte (vgl. Tabelle 2-1, S. 8). Im Bereich 1 liegen die Nickel- und Zirkongehalte aller in dieser Arbeit untersuchten Systeme bereits wesentlich niedriger als in den Voruntersuchungen. Dies bedeutet, dass durch die Anwesenheit des Aluminiums die Nickellöslichkeit viel geringer ist, also mehr Nickel durch die Kombination von Aluminium und Zirkon entfernt wird. Auch die Zirkonlöslichkeit im Magnesium wird durch die Anwesenheit von Aluminium im ganzen System stark gesenkt, was sich auch mit den Aussagen von Bochvar und Bulanova^[44] deckt. Der minimal erreichte Nickelgehalt aller hier untersuchten Systeme liegt nur wenig unter dem aus den Voruntersuchungen (0,084 mass.-% Ni). Das bedeutet, dass durch das Aluminium hier zwar die Zirkonlöslichkeit deutlich zurückgeht, der minimale Nickelgehalt mit etwa 100 ppm (bei MgAl 6) jedoch nicht bedeutend gesenkt werden konnte, was im Widerspruch zu den Aussagen von Foerster steht, der durch die Kombination von Aluminium und Zirkon einen Wert von 0,001 mass.-% Ni erreichte^[46]. Es scheint sich bei ihm folglich um eine Nicht-Gleichgewichtssituation zu handeln, was zwar in der praktischen Anwendung wenig relevant ist, jedoch mit der hier durchgeführten Betrachtung nicht vergleichbar ist, da hier das thermodynamische Gleichgewicht von Nickel und Zirkon in Magnesium-Aluminium-Schmelzen bei 720 °C betrachtet wird.

4.2 Bestimmung der Gleichgewichtsphasen durch Elektronenmikroskopie

In diesem Kapitel werden die REM-Aufnahmen und EDX-Analysen ausgewählter Schlammproben mit dem Ziel der Ermittlung der Gleichgewichtsphasen vorgestellt. Die in den Bildern dargestellten Messpunkte besitzen Beispielcharakter. Es wurden grundsätzlich mehrere Punktmessungen der einzelnen Phasen aufgenommen. In den folgenden Bildern wurde sich der Übersicht halber auf die Darstellung repräsentativer Messpunkte beschränkt. Des Weiteren wurden in den Bildern die EDX-Elementanalysen in Tabellen dargestellt und die ermittelten

Phasen direkt den Messpunkten zugeordnet. In den EDX-Tabellen wurden ausschließlich die halbquantitativen Mengenanteile[‡] der interessierenden Elemente wiedergegeben.

In einer Mg-Al-Schmelze, zu der Nickel und Zirkon zugegeben werden, soll sich ein Gleichgewicht zwischen der Schmelze und festen Al/Ni/Zr-Phasen einstellen (eine Löslichkeit von Magnesium wird vernachlässigt). Die Löslichkeit von Zirkon in flüssigem Magnesium ist sehr gering (vgl. Emley^[32]). Bei der Zugabe von Zirkonpartikeln zu einer aluminiumhaltigen Magnesiumschmelze ist anzunehmen, dass Zirkon im Randbereich des Partikels sofort mit dem im Überschuss vorhandenem Aluminium reagiert und von der gebildeten intermetallischen Phase umschlossen wird. Dieses Phänomen ist sehr gut in Abbildung 4-4 zu sehen. Der Nickelgehalt dieser Legierung ist hier sehr gering, sodass es in der Randphase nur in den Punkten 3 und 4 in geringen Mengen nachgewiesen werden konnte. Jedoch wird es offensichtlich in die intermetallische Phase aufgenommen.

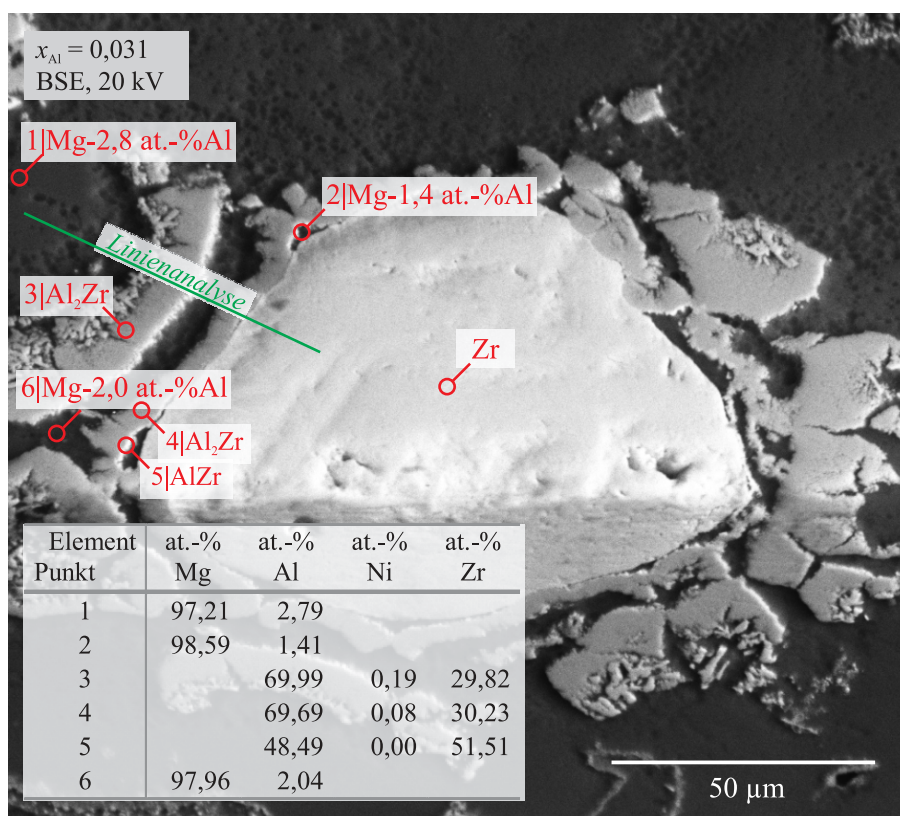


Abbildung 4-4 Schliff in zwei Raumrichtungen eines Zirkonpartikels aus dem Schlamm einer Probe umgeben von mehreren Schalen intermetallischer Al-Zr-Phasen (Probe Nr. X-NiZrAl_30001, $x_{Al} = 0,031$; $x_{Ni} = 0,000005$; $x_{Zr} = 0,000005$ in der Metallphase, REM, BSE)

Der Schlamm dieser Probe mit $x_{Al} = 0,031$ wurde derart präpariert, dass ein Zirkonpartikel in zwei Raumrichtungen geschnitten wurde. Auf diese Weise wurde sichtbar, dass es sich um einen nicht vollständig gelösten Zirkonpartikel handelt, der von einer im Wesentlichen aus Al und Zr

[‡] Halbquantitative Analyse vgl. Kap. 3.3.3, S. 20

bestehenden Schale umgeben ist. Eine ausgeprägte Al-Ni-Zr-Phase wurde wegen des geringen Nickelgehalts nicht gefunden. Diese findet sich jedoch deutlich in anderen Aufnahmen von nickelreicheren Proben im Verlauf dieses Kapitels. Die Linienanalyse des Zirkonpartikels (Abbildung 4-4) zeigt die scharfe Abgrenzung der Phasen untereinander.

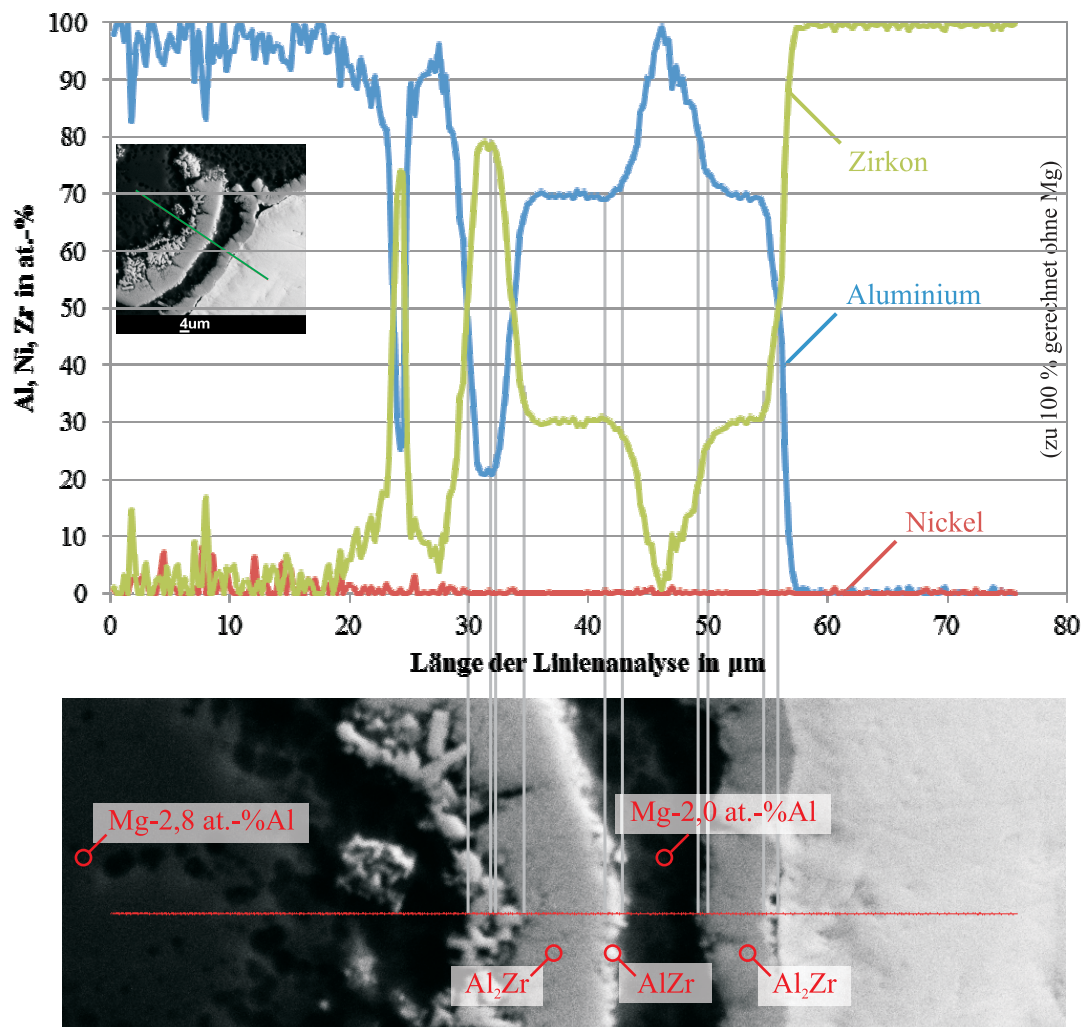


Abbildung 4-5 Linienanalyse der intermetallischen Schale eines Zirkonpartikels aus einer Schlammprobe mit $x_{\text{Al}} = 0,031$ bei 720 °C (Probe Nr. X-NiZrAl_30001, $x_{\text{Al}} = 0,031$; $x_{\text{Ni}} = 0,000005$; $x_{\text{Zr}} = 0,000005$ in der Metallphase, REM, BSE)

Außerdem wird deutlich, dass die den Partikel umgebenden Schalen, wie auch der Partikel selbst, in sich sehr homogen und optisch gut zu unterscheiden sind. Die aus der Linienanalyse ablesbaren Phasen und Übergangsgebiete stimmen mit den vorherigen Punktanalysen gut überein. Die Probe ist im Bereich 3 des Nickel-Zirkon-Gleichgewichts in flüssigem Magnesium für $x_{\text{Al}} = 0,025$ einzuordnen (vgl. Abbildung 4-6).

Die folgenden REM-Aufnahmen zeigen eine Auswahl der in den Tiegel-schlammproben gefundenen intermetallischen Phasen. Eine Einordnung der REM-Aufnahmen in das Löslichkeitsdiagramm aus Abbildung 4-1 zeigen, aufgeteilt in die drei Phasenbereiche, die Abbildung 4-6, Abbildung 4-13 und Abbildung 4-19.

4.2.1 Intermetallische Phasen in Löslichkeitsbereich 1

In Abbildung 4-6 ist das Löslichkeitsdiagramm aus Kapitel 4.1 mit den Ni/Zr-Datenpunkten aus der chemischen Analyse der MgAl-Schmelzen dargestellt. Bei einigen Schmelzen wurden die intermetallischen Phasen aus den Tiegelschlümmen im REM untersucht. Eine Auswahl dieser Aufnahmen aus Bereich 1 ist hier dargestellt und wird im Folgenden beschrieben. Die Bereiche 2 und 3 schließen sich in den nächsten Abschnitten an. Es wurden in den Bildern lediglich die für den jeweiligen Bereich relevanten Phasen gekennzeichnet. Bei der umgebenden Matrix handelt es sich um die Magnesiummatrix mit dem jeweils oben links im Bild gekennzeichneten Aluminiumgehalt.

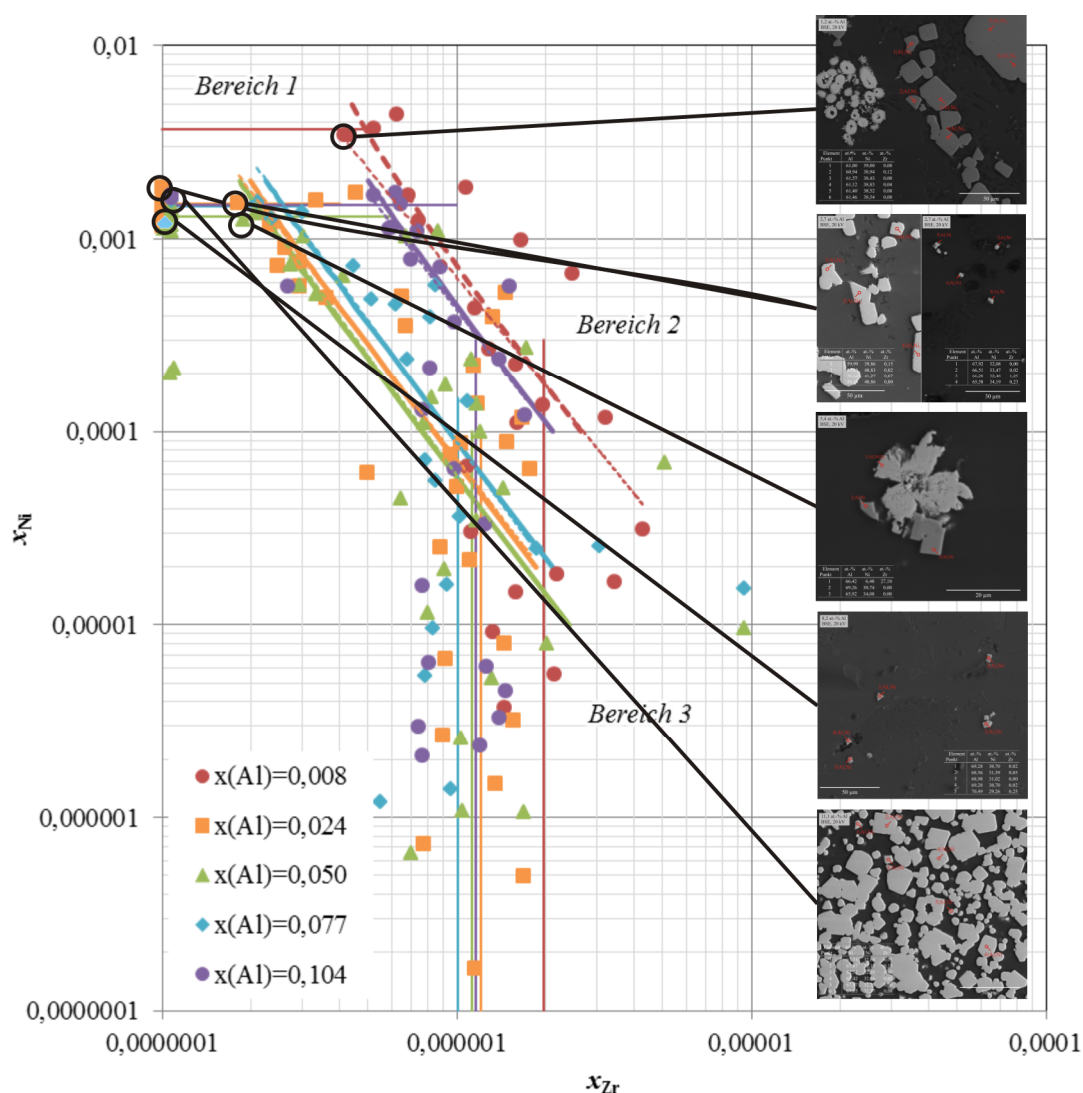


Abbildung 4-6 Zuordnung der REM-Aufnahmen der intermetallischen Phasen aus Bereich 1 zu den Datenpunkten aus der chemischen Analyse der zugehörigen MgAl-Schmelzen bei 720 °C (Die REM Aufnahmen entsprechen von oben nach unten den Legierungsreihen MgAl 1 bis 12)

Je nach Aluminiumgehalt stehen in Bereich 1 unterschiedliche intermetallische Phasen mit der Schmelze im Gleichgewicht. Die Abbildung 4-7 gehört zu einer Probe mit 1,2 at.-% Aluminium in der Schmelze aus der Legierungsreihe mit dem niedrigsten Aluminiumgehalt (MgAl 1).

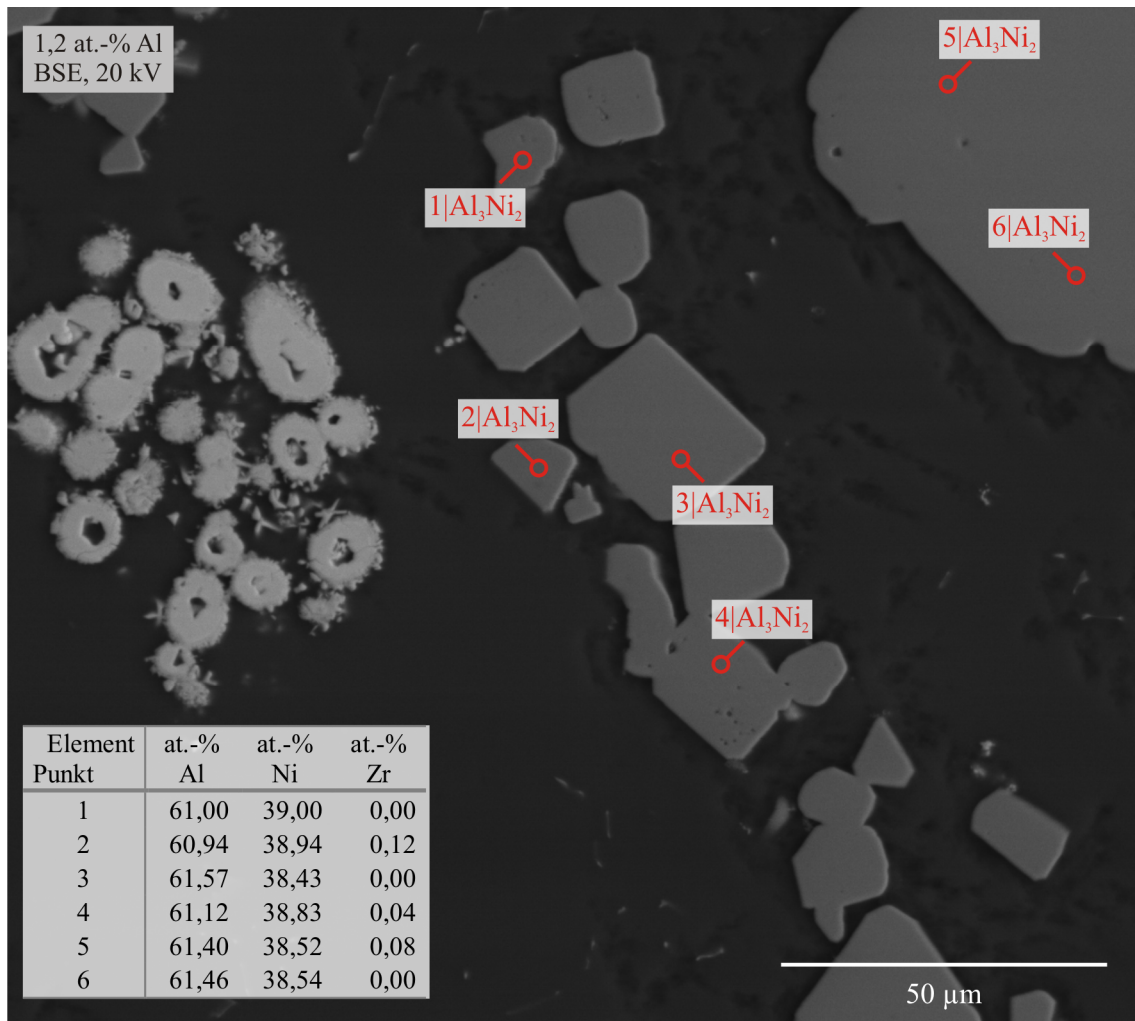


Abbildung 4-7 REM-Aufnahme des Schlammes einer Probe der Reihe MgAl 1 aus Bereich 1 mit Al₃Ni₂-Phase (Probe Nr. NiZrAl_233, $x_{\text{Al}} = 0,012$; $x_{\text{Ni}} = 0,003$; $x_{\text{Zr}} = 0,0000004$ in der Metallphase, REM, BSE)

In Abbildung 4-7 sind hauptsächlich die gleichmäßigen, eher kubischen Partikel der Phase Al₃Ni₂ zu sehen. Die Zusammensetzungen der Partikel sind sehr homogen (siehe Tabelle im Bild). Aufgrund des niedrigen Aluminiumgehalts der Schmelze bildet sich hier die etwas aluminiumärmere Phase Al₃Ni₂. In der nächsten Legierungsreihe MgAl 3 tritt aufgrund der höheren Aluminiumverfügbarkeit neben Al₃Ni₂ (Abbildung 4-8, links) auch die Phase Al₂Ni (rechts) auf. Deshalb wurden hier zwei Proben dieser Reihe ausgewählt und untersucht.

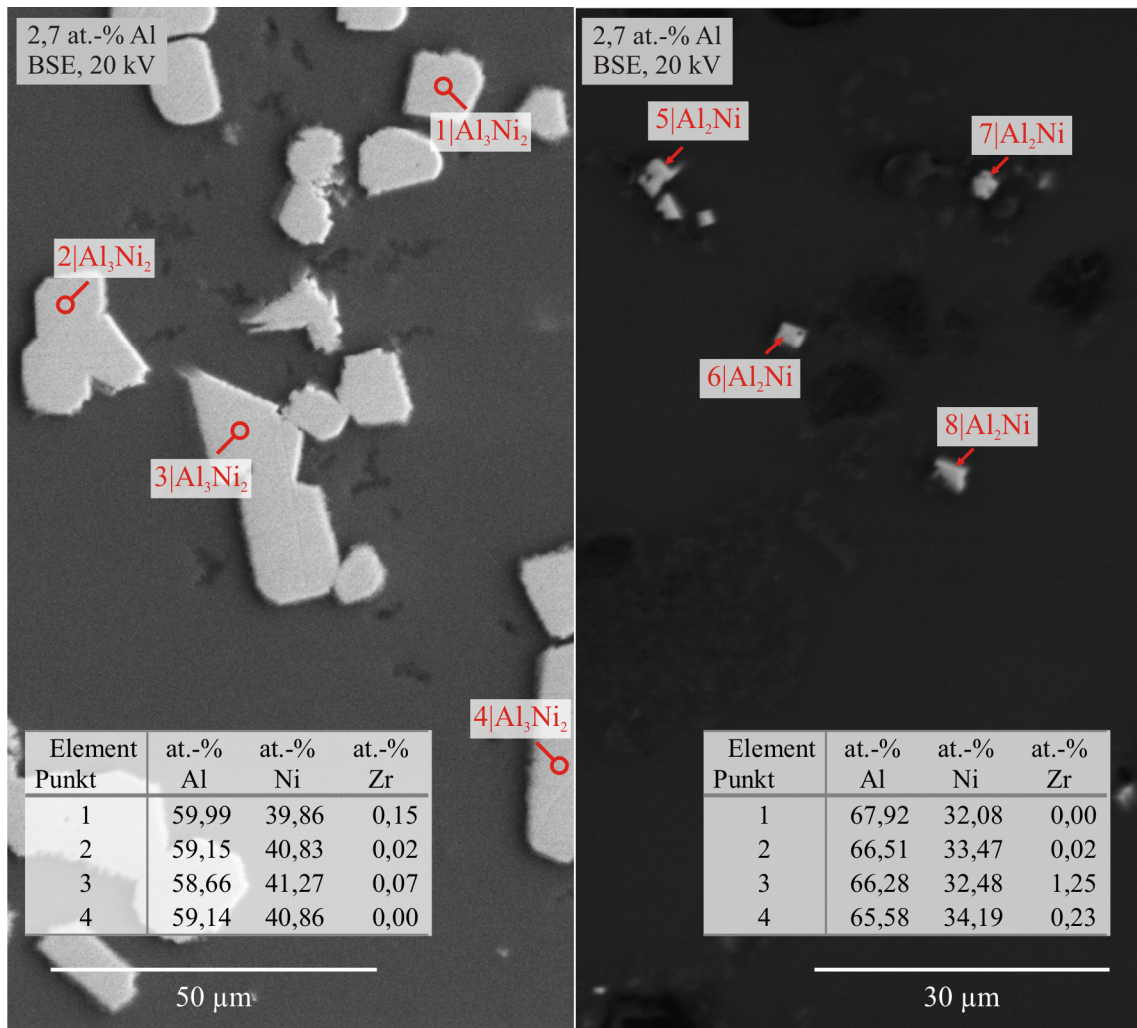


Abbildung 4-8 REM-Aufnahme des Schlamms zweier Proben der Reihe MgAl 3 aus Bereich 1 mit Al₃Ni₂- und Al₂Ni-Phase (Proben Nr. NiZrAl_267 (links), $x_{\text{Al}} = 0,027$; $x_{\text{Ni}} = 0,002$; $x_{\text{Zr}} = 0,0000001$ und NiZrAl_271 (rechts), $x_{\text{Al}} = 0,027$; $x_{\text{Ni}} = 0,002$; $x_{\text{Zr}} = 0,0000002$ in der Metallphase, REM, BSE)

Die Phase Al₃Ni₂ zeigt hier das gleiche Aussehen wie in der vorherigen Legierungsreihe. Sie erscheint lediglich aufgrund eines leicht veränderten Kontrastverhältnisses etwas heller als im vorherigen Bild. Die kleinen Partikel im rechten Bild ergeben rechnerisch die Phase Al₂Ni. Sie taucht im Zweistoffsystem Al-Ni^[84, 85] allerdings nicht auf. Dieser Umstand wird am Ende dieses Teilkapitels noch weiter erörtert. Unterdessen wird die Bezeichnung Al₂Ni verwendet.

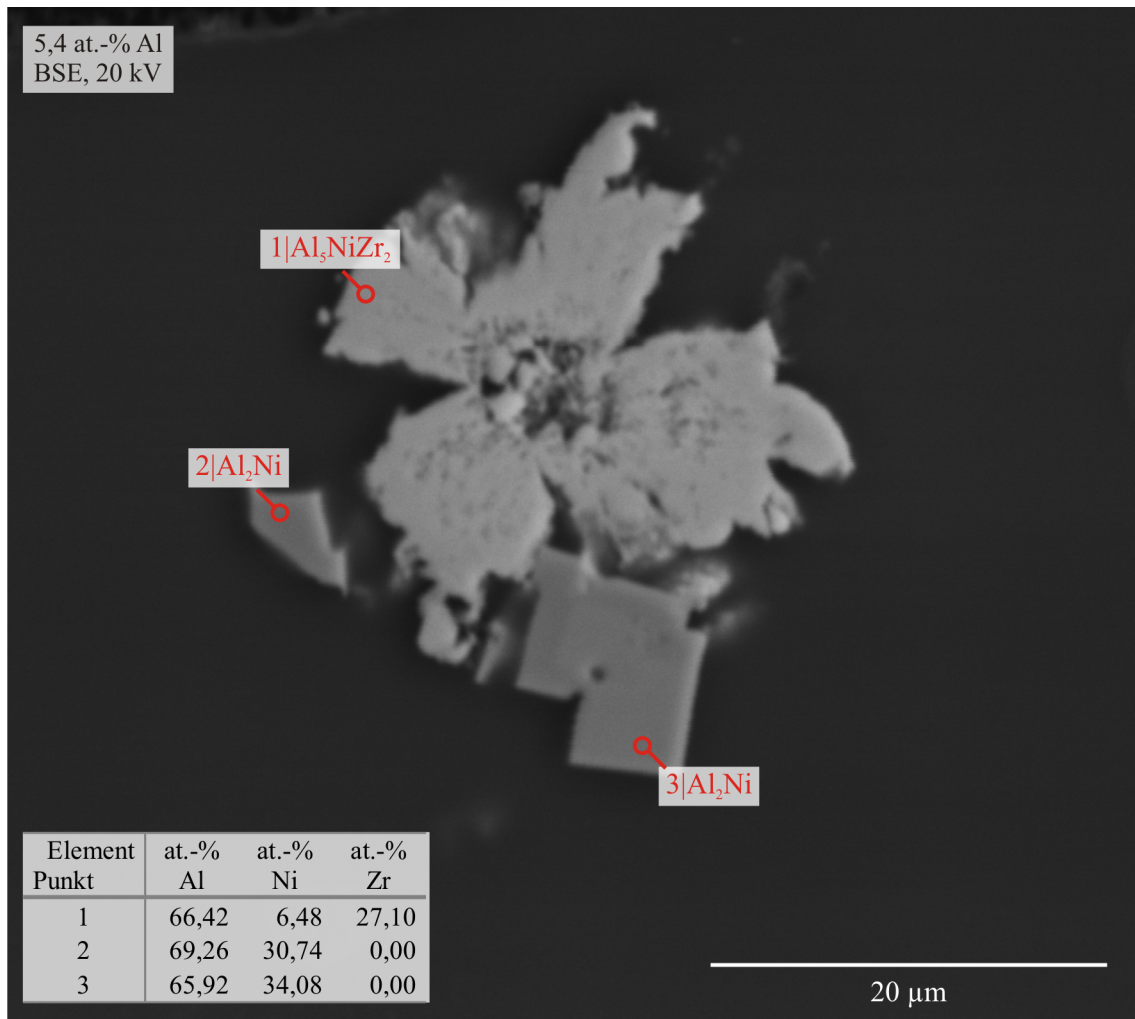


Abbildung 4-9 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 6 aus Bereich 1 mit Al₂Ni- und Al₅NiZr₂-Phase (Probe Nr. NiZrAl_97, $x_{\text{Al}} = 0,054$; $x_{\text{Ni}} = 0,001$; $x_{\text{Zr}} = 0,0000002$ in der Metallphase, REM, BSE)

Im Bild der Legierungsreihe MgAl 6 (Abbildung 4-9) tritt wieder die Phase Al₂Ni auf. Al₃Ni₂ wurde aufgrund des ausreichend hohen Aluminiumgehaltes nicht mehr gefunden. Da die hier untersuchte Schmelze auch Zirkon enthielt und am Schnittpunkt der Bereiche 1 und 2 angesiedelt ist, wird bereits die ternäre Phase Al₅NiZr₂ gefunden, die an dieser Stelle aber noch nicht weiter betrachtet wird. Die Al₂Ni-Phase ist hier sehr homogen und von kubischer Form.

In der nächsten Legierungsreihe (MgAl 9) sind in Bereich 1 erneut eher kleine Al₂Ni-Partikel zu finden (Abbildung 4-10).

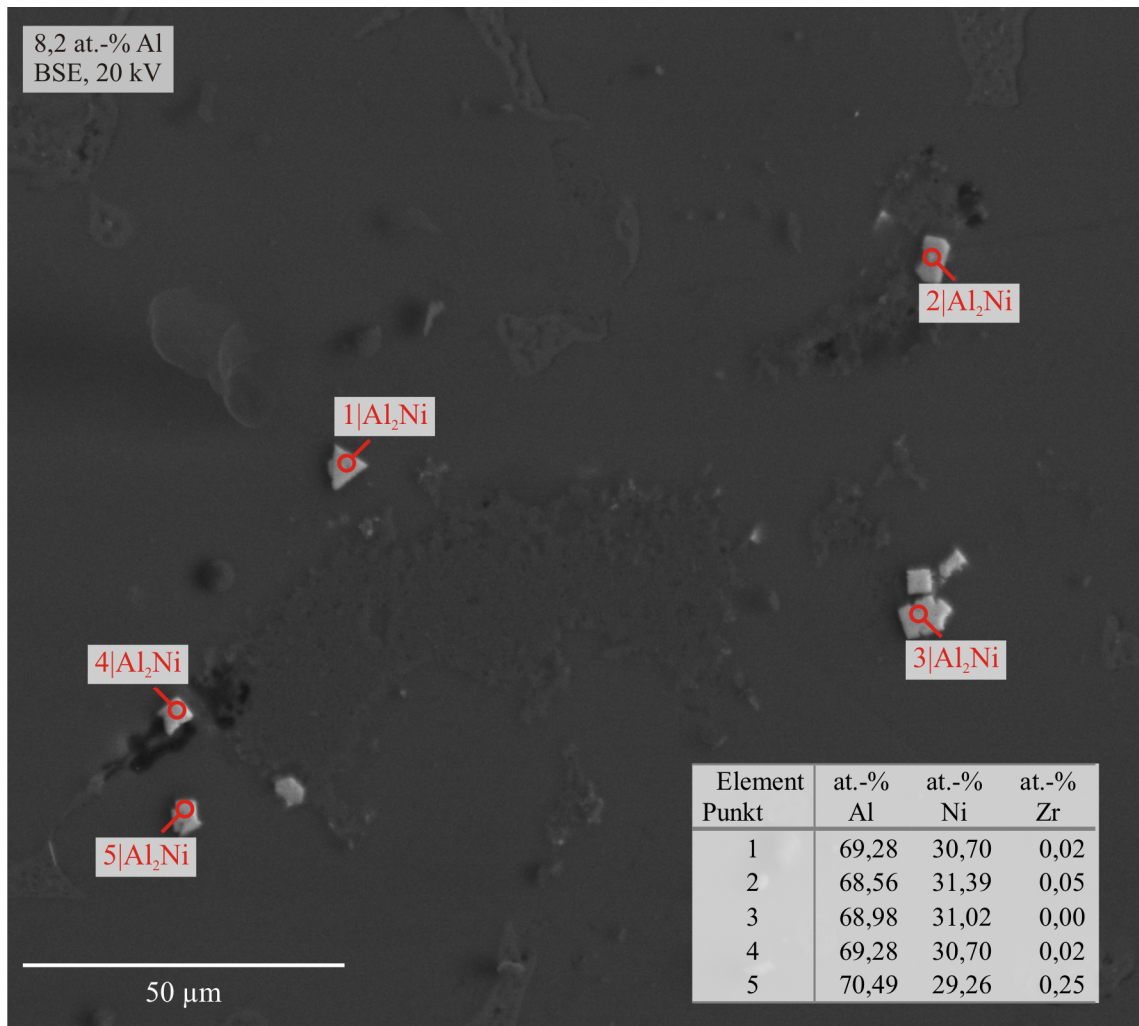


Abbildung 4-10 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 9 aus Bereich 1 mit Al₂Ni-Phase (Probe Nr. NiZrAl_194, $x_{\text{Al}} = 0,082$; $x_{\text{Ni}} = 0,005$; $x_{\text{Zr}} = 0,0000006$ in der Metallphase, REM, BSE)

Sie ähneln in ihrem Aussehen und ihrer Größe stark denen aus der MgAl 3-Probe (NiZrAl_271) aus Abbildung 4-8.

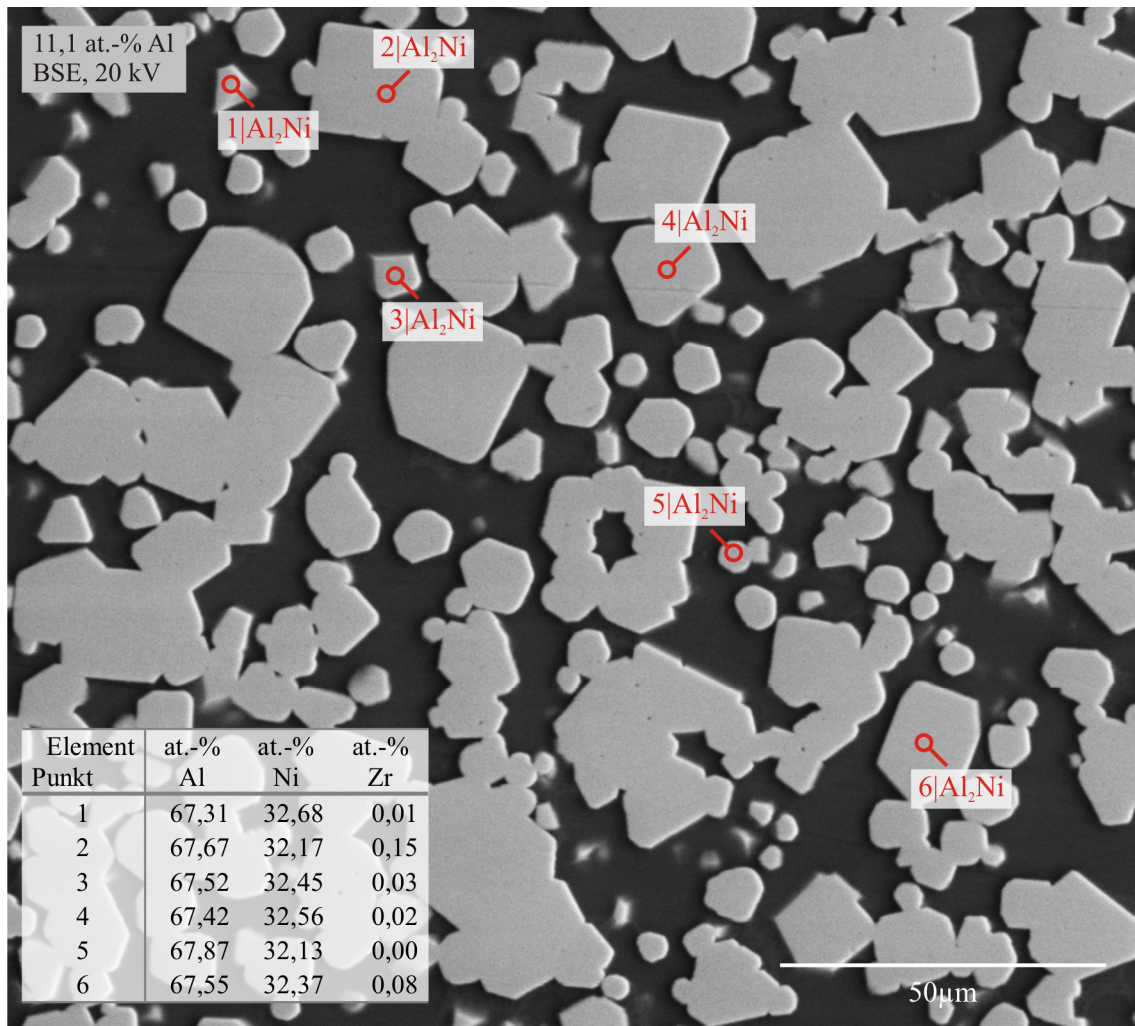


Abbildung 4-11 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 12 aus Bereich 1 mit Al_2Ni -Phase (Probe Nr. NiZrAl_124-3hoS, $x_{\text{Al}} = 0,11$; $x_{\text{Ni}} = 0,002$; $x_{\text{Zr}} = 0,0000001$ in der Metallphase, REM, BSE)

Ein völlig anderes Bild ergibt sich bei einem Schlamm der Legierungsreihe MgAl 12, die den höchsten hier untersuchten Aluminiumgehalt besitzt (Abbildung 4-11). Die Al_2Ni -Phase erscheint großflächig und homogen. Die Zusammensetzung der gemessenen Partikel ist annähernd identisch. Da zu dieser Schmelze zu Beginn verhältnismäßig viel Nickel hinzugegeben wurde (1 mass.-% Ni, vgl. Tabelle A-6 im Anhang), konnten sich hier in Kombination mit dem hohen Aluminiumgehalt der Legierungsreihe verhältnismäßig große Al_2Ni -Partikel ausbilden.

Die Atomzahlverhältnisse der im Löslichkeitsbereich 1 gefundenen Phasen lassen auf die Verbindung Al_2Ni schließen. Das Erscheinungsbild der homogen und kompakt wirkenden Partikel bestätigt diese Vermutung. Doch auch wenn Fuß^[86] und Gwyer^[87] die Phase ebenfalls gefunden und ihre theoretische Stabilität und Struktur von mehreren Forschern^[88-91] berechnet wurde, stellt die Landolt-Börnstein Database explizit dar, dass die nächste Phase nach Al_3Ni die Phase Al_3Ni_2 sei und nicht Al_2Ni .^[92] Es handelt sich in den vorliegenden Analysen demnach um

ein sehr homogenes Gemisch der Phasen Al_3Ni und Al_3Ni_2 .^[92] Eine Linienanalyse bestätigt die Homogenität der Mischung (Abbildung 4-12).

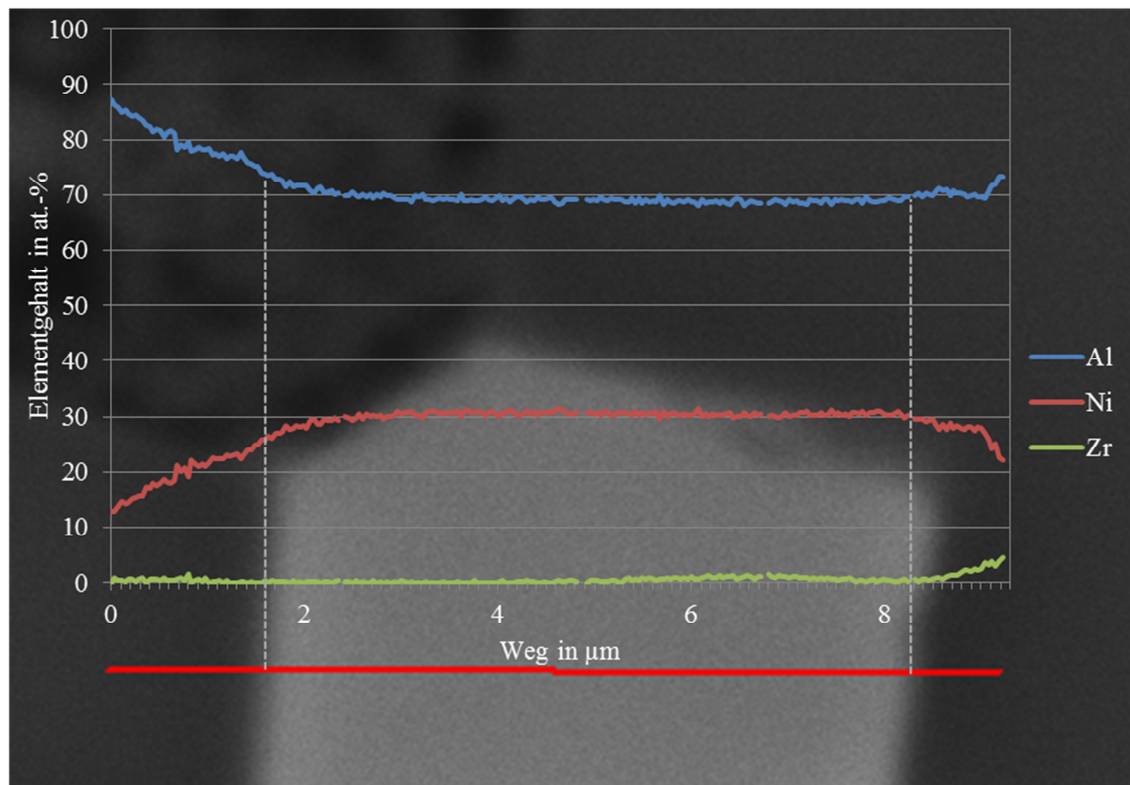


Abbildung 4-12 Linienanalyse eines Al_2Ni -Partikels (Probe Nr. NiZrAl_141, $x_{\text{Al}} = 0,109$; $x_{\text{Ni}} = 0,0007$; $x_{\text{Zr}} = 0,0000009$ in der Metallphase, REM, BSE)

Da dieser aluminiumreiche Teil des Zweistoffsystems Al-Ni nur von wenig praktischem Interesse ist^[85] und auch das Dreistoffsystem Al-Ni-Mg hier keine gesicherten Aussagen liefert^[93], wird hier von einem Phasengemisch Al_3Ni - Al_3Ni_2 ausgegangen, was in seiner Zusammensetzung der nicht-existent Phase Al_2Ni entspricht. Für die späteren thermodynamischen Betrachtungen wird also vereinfachend Al_2Ni als Gleichgewichtsphase des Bereichs 1 angenommen.

Die intermetallischen Phasen Mg_2Ni bzw. MgNi_2 , die in den Voruntersuchungen^[43, 62, 63] erwähnt werden, treten bei den hier herrschenden niedrigen Nickelgehalten nicht auf und wurden folglich nicht gefunden. Das Nickel löst sich bei 720 °C vollständig im Magnesium (s. Zweistoffsystem Mg-Ni^[94, 95]) und kann nicht als intermetallische Mg-Ni-Phase ausfallen.

4.2.2 Intermetallische Phasen in Löslichkeitsbereich 2

In Abbildung 4-13 ist zur Orientierung wieder das Löslichkeitsdiagramm aus Kapitel 4.1 dargestellt mit den REM-Aufnahmen aus Bereich 2, die im Folgenden beschrieben werden.

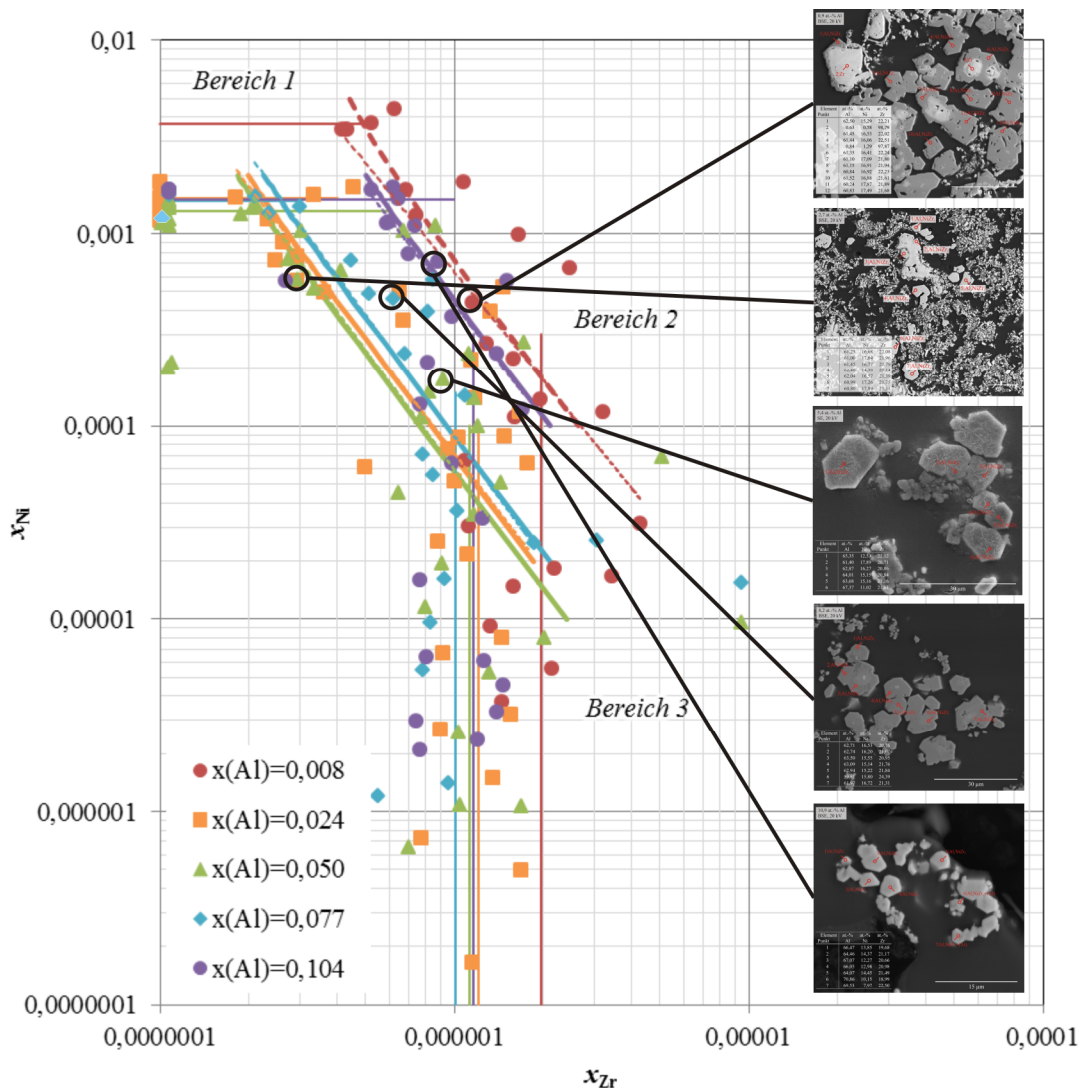


Abbildung 4-13 Zuordnung der REM-Aufnahmen der intermetallischen Phasen aus Bereich 2 zu den Datenpunkten aus der chemischen Analyse der zugehörigen MgAl-Schmelzen bei 720 °C (Die REM Aufnahmen entsprechen von oben nach unten den Legierungsreihen MgAl 1 bis 12)

In Bereich 2 bildet sich bereits bei den niedrigen Aluminiumgehalten der Legierungsreihe MgAl 1 die ternäre Phase Al_5NiZr_2 (Abbildung 4-14). Sie erscheint optisch glatt, was im BSE-Bild für Homogenität steht. Sie ist, wie von Foerster vorhergesagt^[46], in Magnesium unlöslich und deshalb sehr gut zur Entfernung des Nickels aus der Schmelze geeignet. Die Ausdehnung des Homogenitätsbereichs von Al_5NiZr_2 ist ebenso wie die genauen Bildungsbedingungen nicht eindeutig beschrieben.^[96] Daher besitzen Phasen, die im REM gefunden wurden und optisch Al_5NiZr_2 zugeordnet werden können, zum Teil eine leicht veränderte Zusammensetzung, von der nicht bekannt ist, ob sie innerhalb des Homogenitätsbereiches dieser Phase liegt.

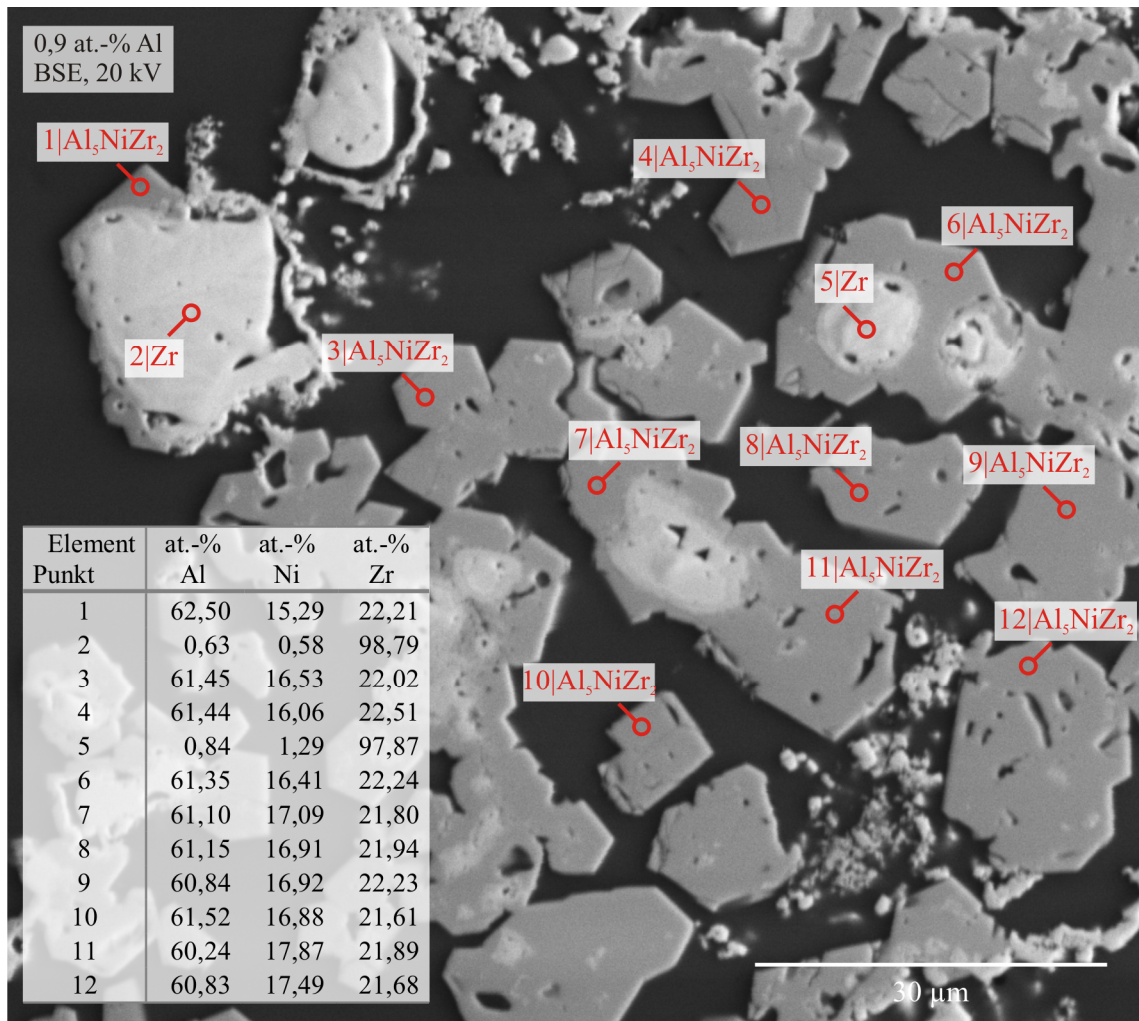


Abbildung 4-14 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 1 aus Bereich 2 mit Al_5NiZr_2 -Phase (Probe Nr. NiZrAl_229, $x_{\text{Al}} = 0,009$; $x_{\text{Ni}} = 0,001$; $x_{\text{Zr}} = 0,0000007$ in der Metallphase, REM, BSE)

Die intermetallischen Phasen der Reihe MgAl 1 ähneln in ihrem Aufbau denen der Voruntersuchungen in Abbildung 2-4 (S. 10, Kapitel 2.2), besitzen aber eine völlig andere Zusammensetzung.

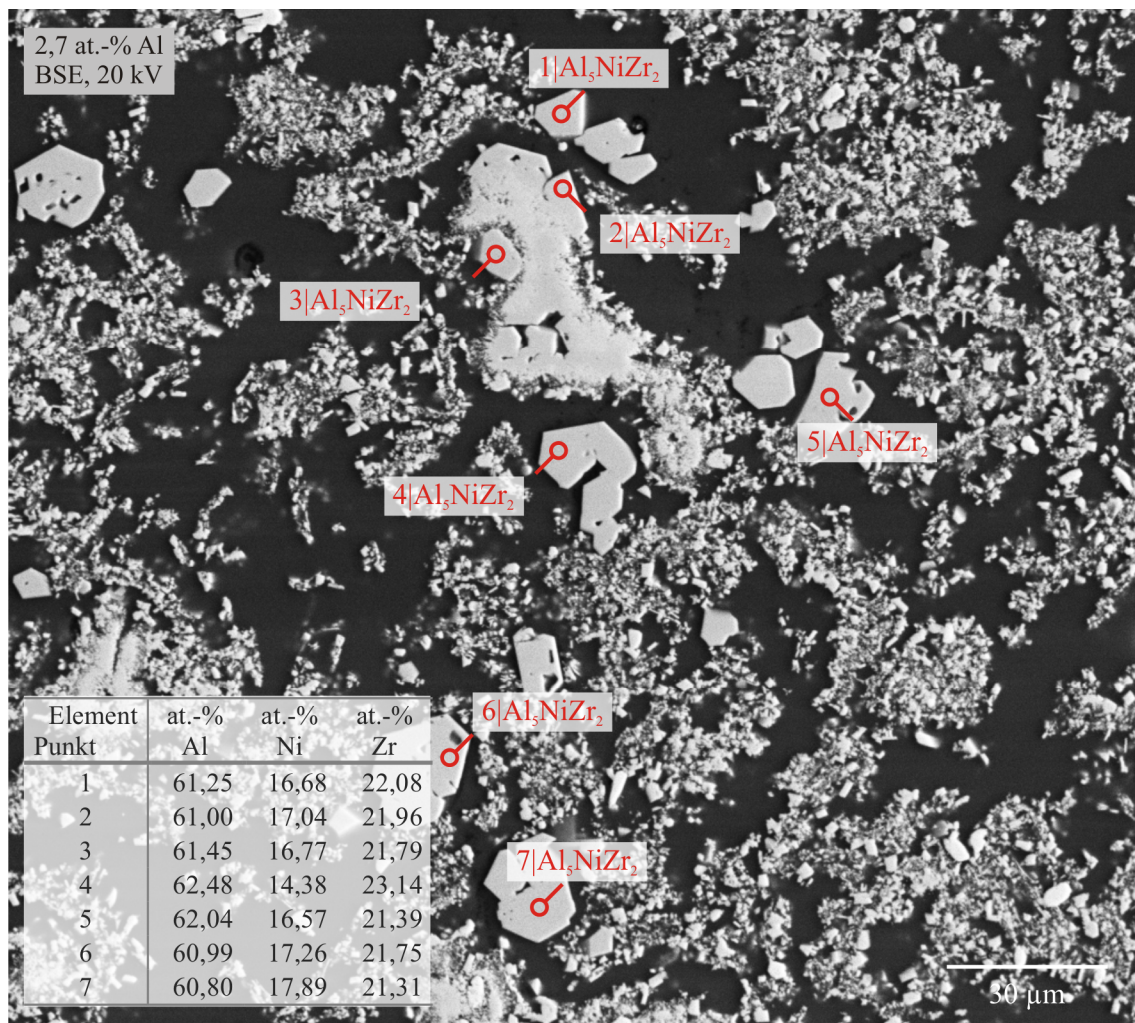


Abbildung 4-15 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 3 aus Bereich 2 mit Al_5NiZr_2 -Phase (Probe Nr. NiZrAl_274, $x_{\text{Al}} = 0,027$; $x_{\text{Ni}} = 0,0006$; $x_{\text{Zr}} = 0,0000003$ in der Metallphase, REM, BSE)

Die Al_5NiZr_2 -Phase in der nächsten REM-Aufnahme aus der MgAl 3-Legierungsreihe (Abbildung 4-15) ähnelt optisch den Al_5NiZr_2 -Bereichen der Phase aus MgAl 1 Bereich 2. Auch die Größe der Partikel ist vergleichbar.

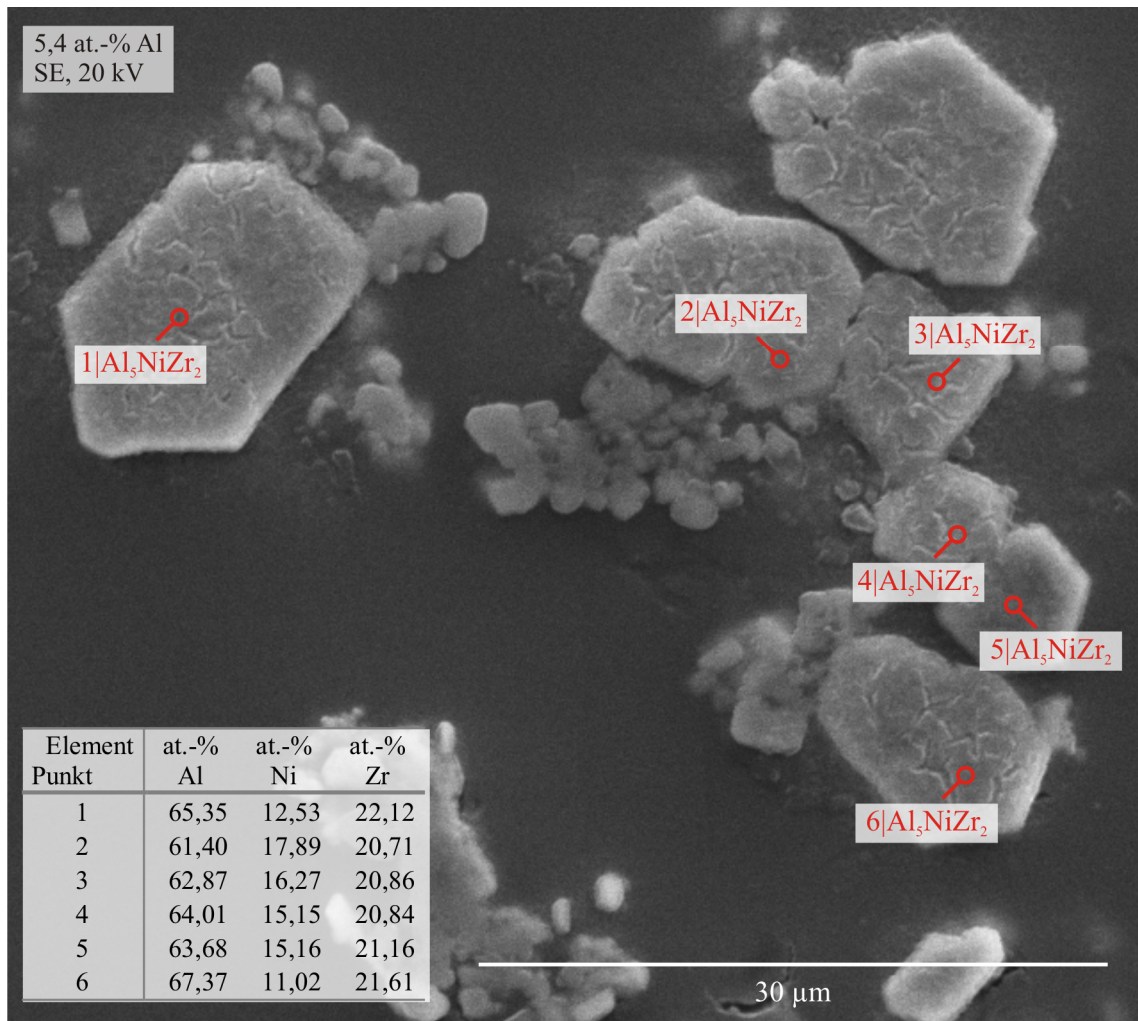


Abbildung 4-16 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 6 aus Bereich 2 mit Al_5NiZr_2 -Phase (Probe Nr. NiZrAl_87, $x_{\text{Al}} = 0,054$; $x_{\text{Ni}} = 0,002$; $x_{\text{Zr}} = 0,0000009$ in der Metallphase, REM, SE)

Die intermetallische Phase des Schlamms des Systems MgAl 6 aus Bereich 2 ist in der REM-Aufnahme in Abbildung 4-16 zu sehen. Hier ist, im Gegensatz zu den übrigen Darstellungen, eine Sekundärelektronenaufnahme (SE) präsentiert, die nicht die Materialkontraste, sondern die Topologie der Partikel zeigt. Die Partikel weisen eine eher unebene Oberfläche auf, welche sich in Rückstreuenaufnahmen (BSE) nur erahnen lässt. Diese bewirkt eine ungleichmäßige Eindringtiefe des Elektronenstrahls bei der EDX-Analyse, was eine Erklärung für die leichte Inhomogenität der EDX-Analyse sein könnte (vgl. Tabelle im Bild).

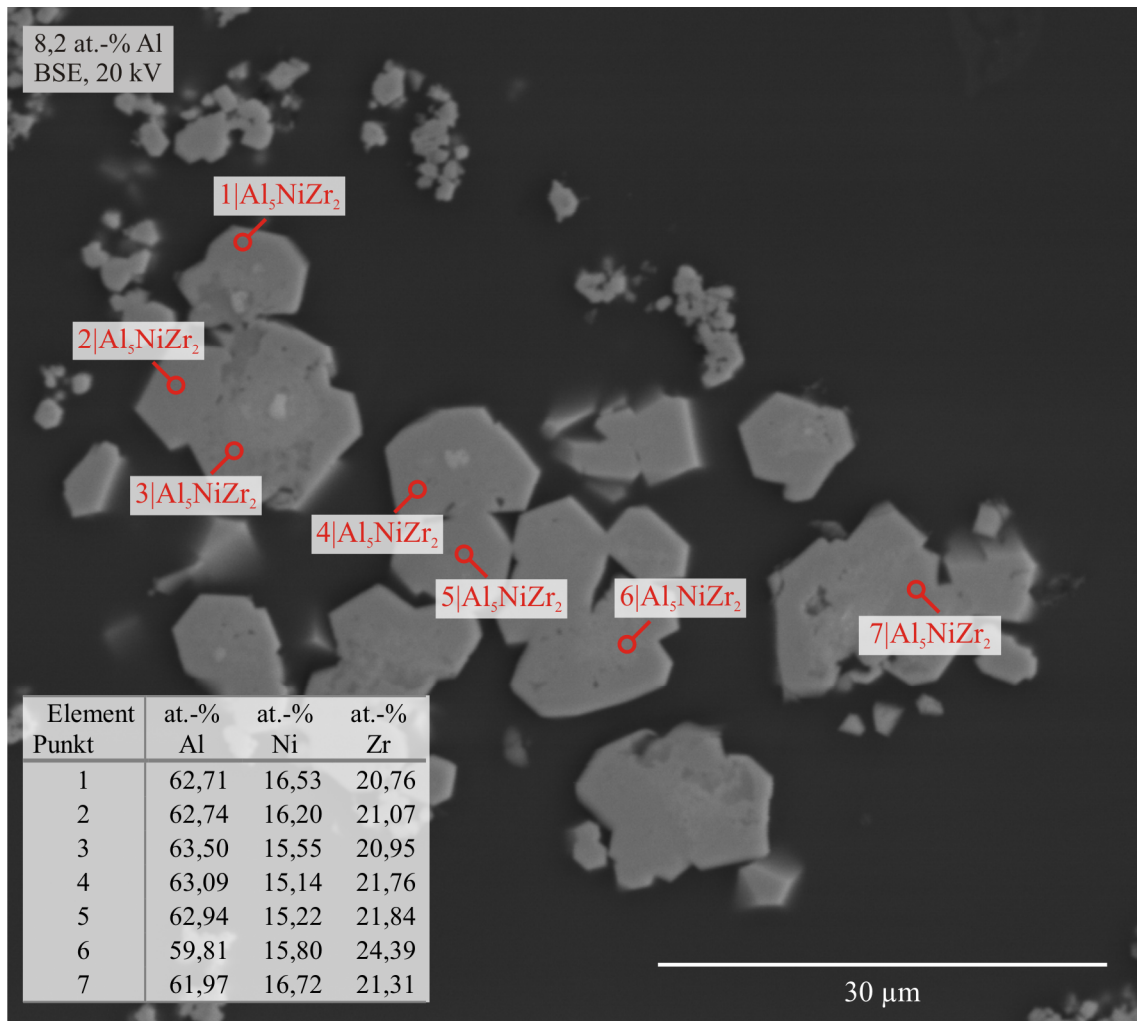


Abbildung 4-17 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 9 aus Bereich 2 mit Al₅NiZr₂-Phase (Probe Nr. NiZrAl_192, $x_{\text{Al}} = 0,082$; $x_{\text{Ni}} = 0,0005$; $x_{\text{Zr}} = 0,0000006$ in der Metallphase, REM, BSE)

Die Partikel in Abbildung 4-17 aus der Legierungsreihe MgAl 9 ähneln denen der Systeme MgAl 1 und MgAl 3. Sie sind von ähnlicher Form und Größe und weisen ebenfalls leichte Materialunterschiede innerhalb der Partikel auf, die sich durch hellere Flecken äußern.

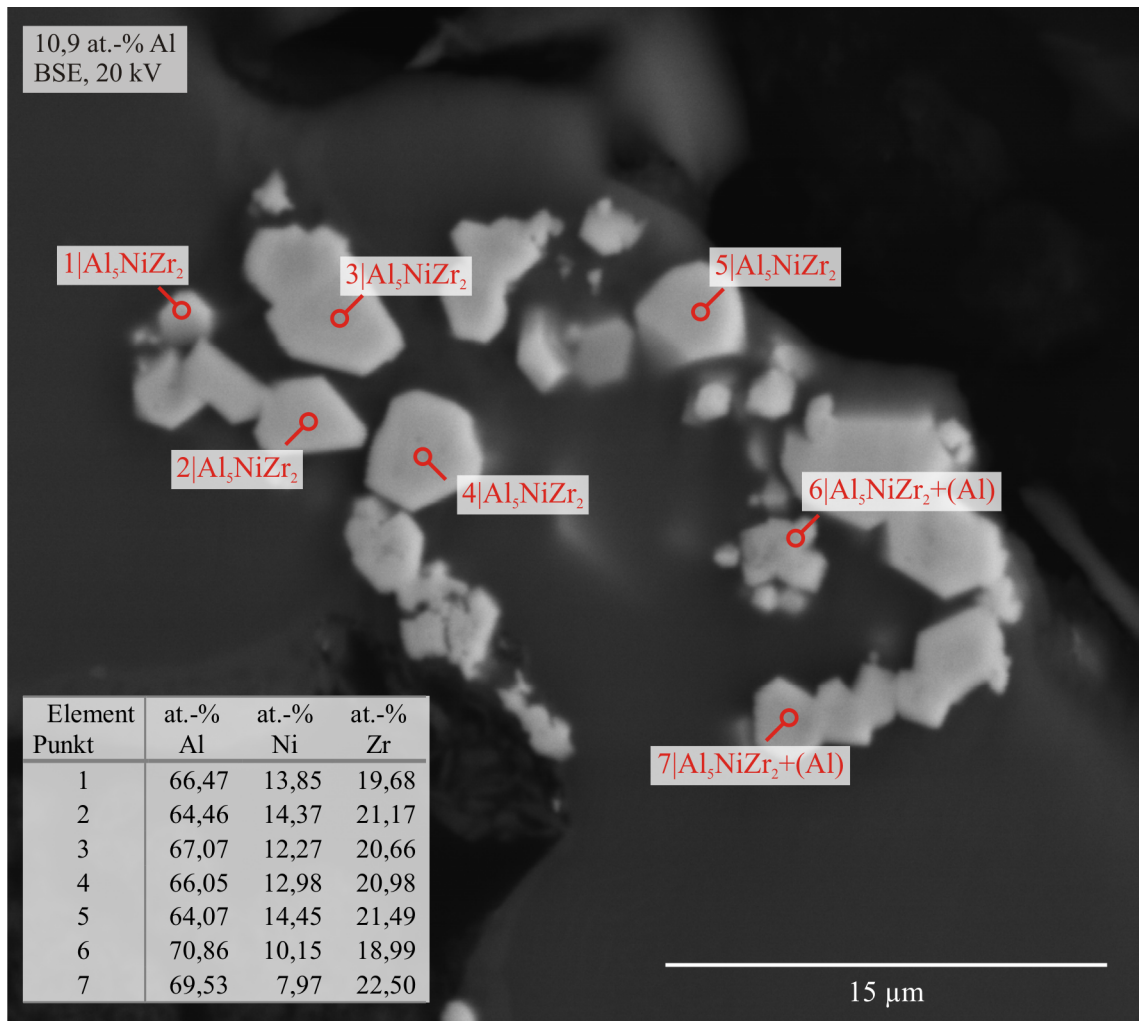
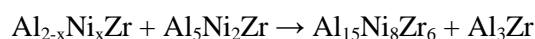


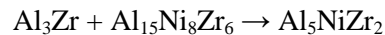
Abbildung 4-18 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 12 aus Bereich 2 mit Al_5NiZr_2 -Phase (Probe Nr. NiZrAl_141, $x_{\text{Al}} = 0,109$; $x_{\text{Ni}} = 0,0007$; $x_{\text{Zr}} = 0,0000009$ in der Metallphase, REM, BSE)

Die Partikel der Legierungsreihe MgAl 12 im Bereich 2 fallen eher klein aus, erscheinen aber optisch homogener (Abbildung 4-18). Die EDX-Analyse (Tabelle im Bild) kann diesen Eindruck jedoch nicht bestätigen. Zum Teil sind die Aluminiumgehalte der Al_5NiZr_2 -Phase erhöht, was in diesem Fall auch durch die geringe Größe der Partikel begründet sein kann, sodass der Elektronenstrahl einen Teil des Aluminiums der Matrix mit erfasst hat.

Werden die gemittelten Werte der REM-Analysen der einzelnen Legierungsreihen aus Bereich 2 in das Dreistoffsystem Al-Ni-Zr eingetragen, wie in Abbildung 4-3 (S. 30) geschehen, so ergeben sich zwei bevorzugte Bildungsregionen: Die Systeme MgAl 1 und MgAl 3 liegen etwas unterhalb von Al_5NiZr_2 auf der gedanklichen Linie $\text{Al}_3\text{Zr}-\text{Al}_{15}\text{Ni}_8\text{Zr}_6$. Die Systeme MgAl 6 bis MgAl 12 dagegen liegen etwas oberhalb und rechts von Al_5NiZr_2 auf der Linie $\text{Al}_3\text{Zr}-\text{Al}_5\text{Ni}_2\text{Zr}$. Nash und Pan^[96] dokumentieren die Existenz von $\text{Al}_{15}\text{Ni}_8\text{Zr}_6$ bis 780 °C, die Ghosh^[54] durch die pseudoperitektoide Bildungsreaktion



kurz unter 800 °C erklärt (weshalb sie im Dreistoffsystem (Abbildung 2-1, S. 7, bzw. Abbildung 4-3, S. 30) nicht auftaucht). Desh et al.^[58] beschreiben die Bildungsreaktion



bei 550 °C. Diese Bildungsreaktionen zusammengefasst und im Hinblick auf die Inhomogenität der Partikel (vgl. insbesondere Abbildung 4-16 und Abbildung 4-17), kann hier davon ausgegangen werden, dass die Reaktionen möglicherweise nicht vollständig ablaufen (vor allem, da 780 °C hier nicht erreicht werden) und so verschiedene Phasen nebeneinander vorliegen, die vom REM nicht differenziert werden, was die Schwankungen in den Zusammensetzungen erklärt. Da die empirisch ermittelten Löslichkeitsisothermen aus Abbildung 4-1 für alle Systeme auf die ternäre Phase Al_5NiZr_2 schließen lassen, können die gemessenen Abweichungen in den EDX-Auswertungen der REM-Aufnahmen dieses Bereiches als akzeptabel angesehen werden und zeigen lediglich den dringenden weiteren Forschungsbedarf dieses Gebietes auf.

Eine weitere Erklärung könnte bei höherer Aluminiumverfügbarkeit die bevorzugte Bildung von Al_3Ni (Bildungsenthalpie $\Delta H_f = -48 \text{ kJ/mol}$) und Al_3Ni_2 ($\Delta H_f = -61 \text{ kJ/mol}$)^[97] vor Al_3Zr ($\Delta H_f = -40,3 \text{ kJ/mol}$)^[85] sein, was sich in das Al_5NiZr_2 mischt, vom REM nicht getrennt erfasst werden kann und so eine Verschiebung nach rechts oben im Dreistoffsystem Al-Ni-Zr (Abbildung 4-3) bewirkt. Allerdings ist hierzu kein Nachweis aus der Literatur bekannt.

4.2.3 Intermetallische Phasen in Löslichkeitsbereich 3

In Abbildung 4-19 ist zur Orientierung das Löslichkeitsdiagramm aus Kapitel 4.1 mit den REM-Aufnahmen aus Bereich 3 dargestellt, die im Folgenden beschrieben werden.

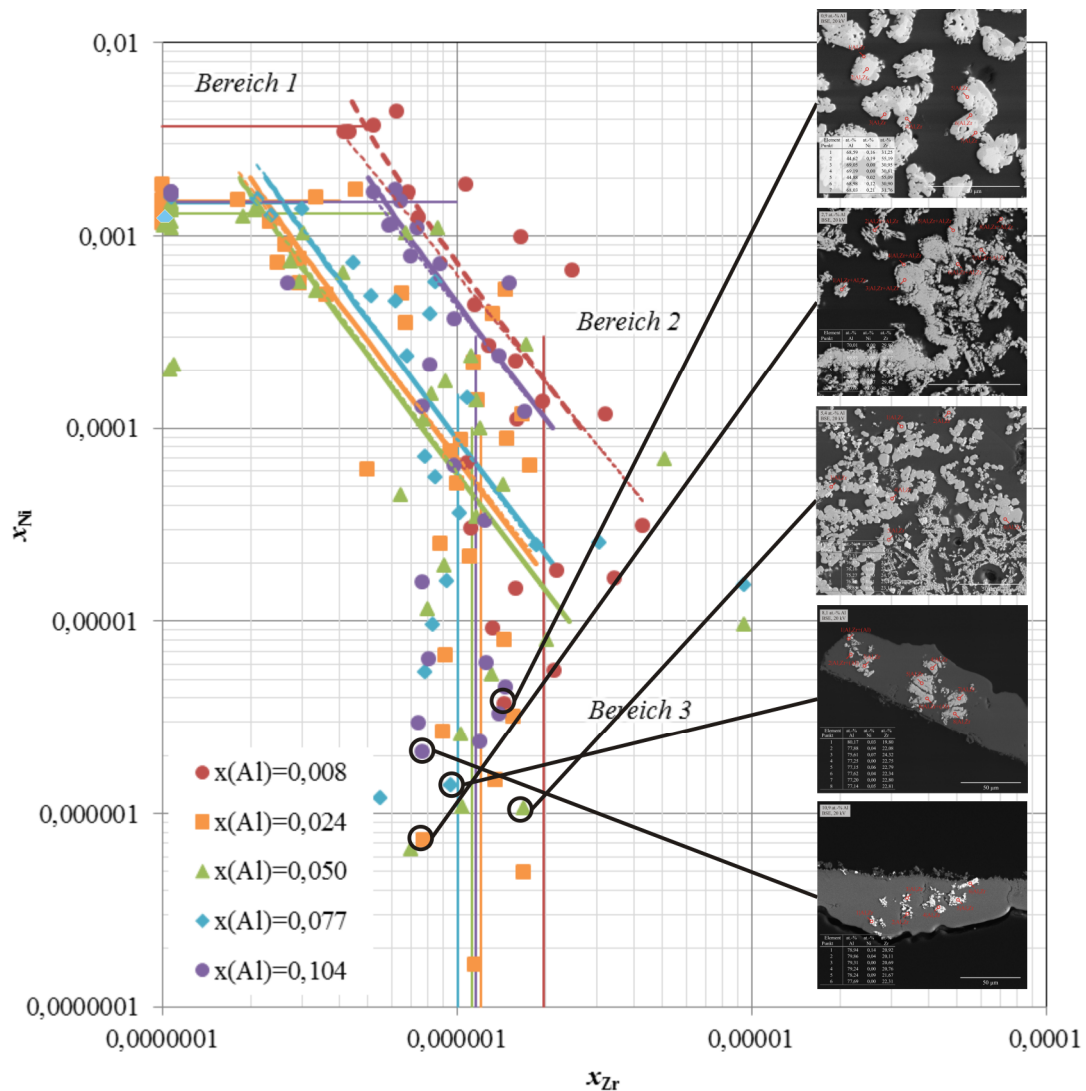


Abbildung 4-19 Zuordnung der REM-Aufnahmen der intermetallischen Phasen aus Bereich 3 zu den Datenpunkten aus der chemischen Analyse der zugehörigen MgAl-Schmelzen bei 720 °C (Die REM-Aufnahmen entsprechen von oben nach unten den Legierungsreihen MgAl 1 bis 12)

In Abbildung 4-20 sind die intermetallischen Phasen der Legierungsreihe MgAl 1 aus dem Löslichkeitsbereich 3 zu sehen.

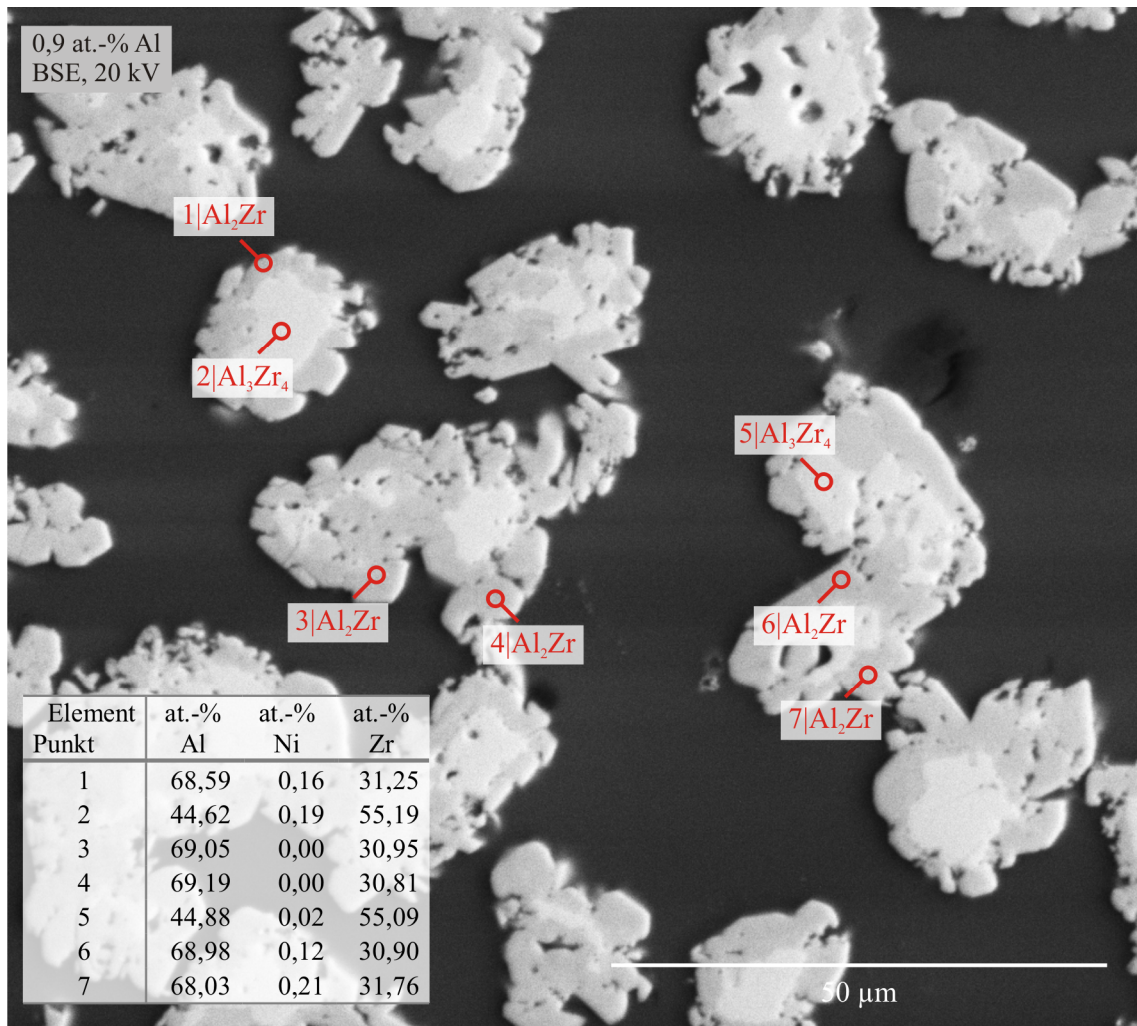


Abbildung 4-20 REM-Aufnahme des Schlammes einer Probe der Reihe MgAl 1 aus Bereich 3 mit Al_2Zr -Phase (Probe Nr. MgAl1+Zr-2, $x_{\text{Al}} = 0,009$; $x_{\text{Ni}} = 0,000004$; $x_{\text{Zr}} = 0,0000015$ in der Metallphase, REM, BSE)

Bei dieser Legierungsreihe tritt das zu erwartende Al_3Zr noch nicht auf, was dem geringen Aluminiumgehalt dieses Systems zuzuschreiben ist.^[44] Stattdessen bildet sich hier neben Al_2Zr auch die zirkonreichere Phase Al_3Zr_4 , die jedoch nicht weiter betrachtet wird. Die intermetallischen Phasen von MgAl 1 aus Bereich 3 ähneln wie schon die aus Bereich 2 in ihrem Aufbau ebenfalls denen der Voruntersuchungen in Abbildung 2-4 (S. 10, Kapitel 2.2).

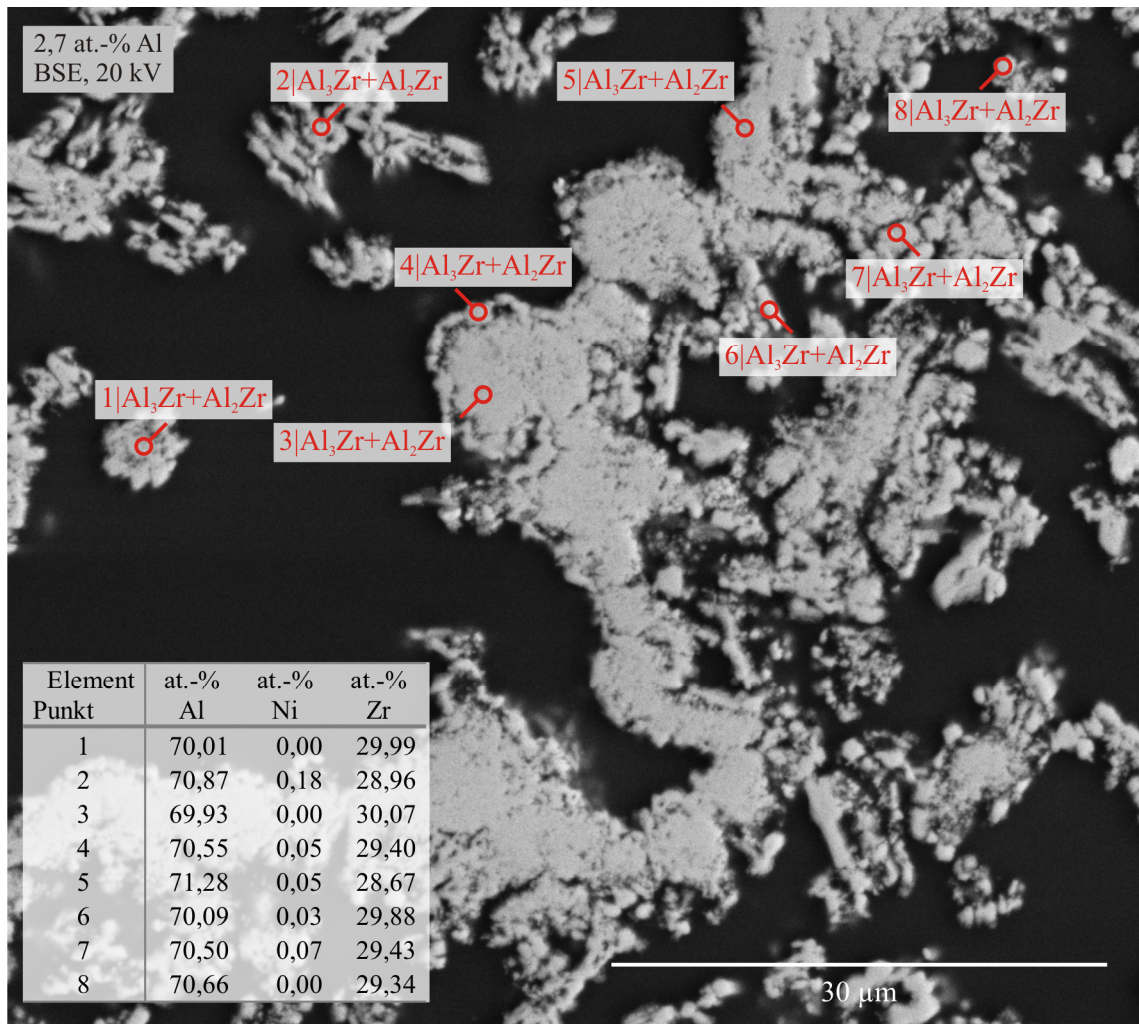


Abbildung 4-21 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 3 aus Bereich 3 mit $\text{Al}_3\text{Zr}+\text{Al}_2\text{Zr}$ -Phase (Probe Nr. NiZrAl_254, $x_{\text{Al}} = 0,027$; $x_{\text{Ni}} = 0,0000007$; $x_{\text{Zr}} = 0,0000008$ in der Metallphase, REM, BSE)

Auch in der folgenden Legierungsreihe MgAl 3 ist anstatt des reinen Al_3Zr ein Gemisch aus Al_3Zr und Al_2Zr anzutreffen, was jedoch eine gute Homogenität in der EDX-Analyse zeigt (Tabelle im Bild). Das gemeinsame Auftreten dieser Phasen wird in anderen Untersuchungen bestätigt.^[44] Auch das eher körnige Aussehen der Phasen lässt auf ein Phasengemisch schließen.

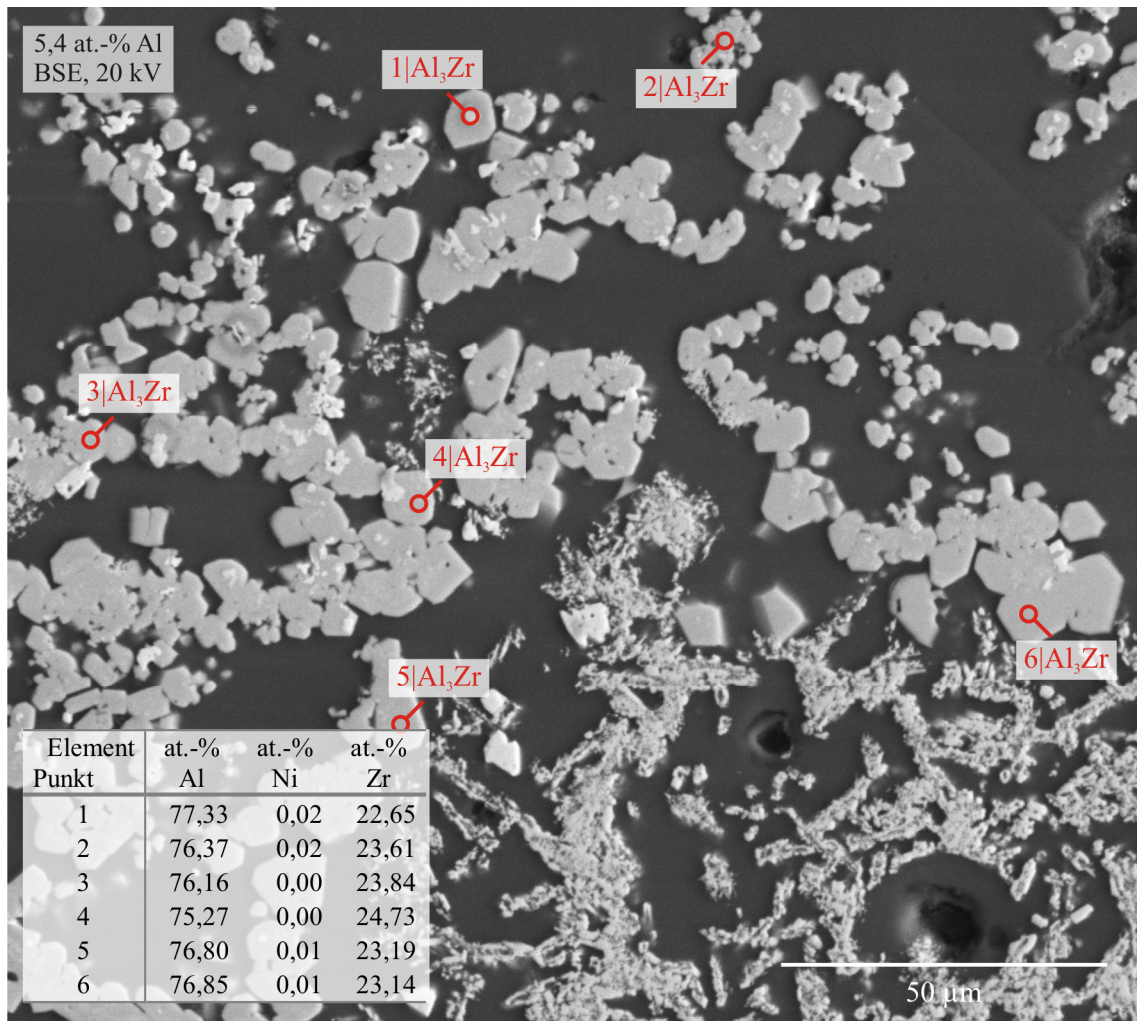


Abbildung 4-22 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 6 aus Bereich 3 mit Al₃Zr-Phase (Probe Nr. MgAl6+Zr-7, $x_{\text{Al}} = 0,054$; $x_{\text{Ni}} = 0,00000$; $x_{\text{Zr}} = 0,000002$ in der Metallphase, REM, BSE)

Im Gegensatz zur vorherigen Legierungsreihe erscheint die Phase des MgAl 6-Systems, die durch den höheren Aluminiumgehalt aus reinem Al₃Zr besteht (Abbildung 4-22), sehr glatt und ist wie die Al₂Zr-Phase aus MgAl 1 mit Löchern durchsetzt.

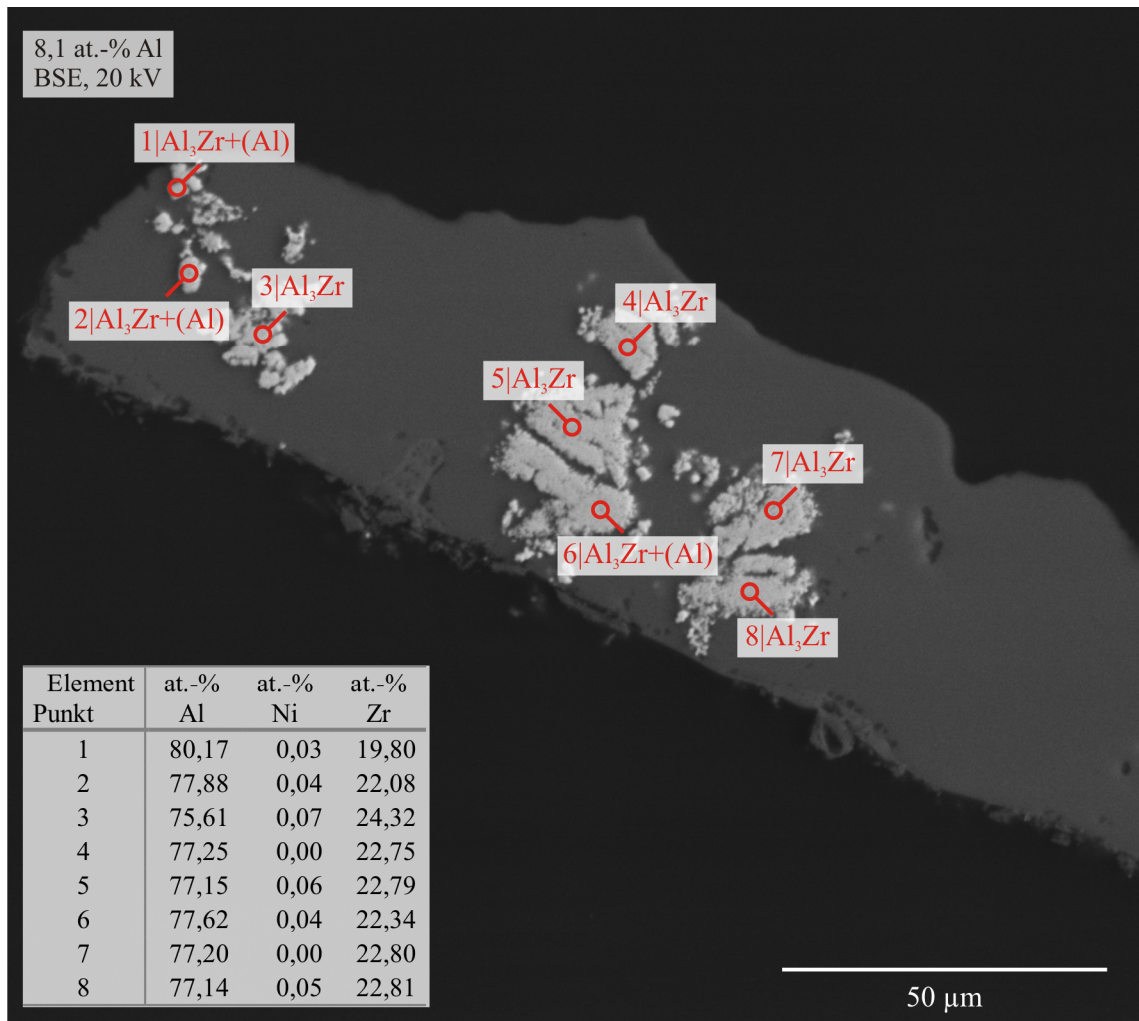


Abbildung 4-23 REM-Aufnahme des Schlamms einer Probe der Reihe MgAl 9 aus Bereich 3 mit Al_3Zr -Phase (Probe Nr. MgAl9+Zr-7, $x_{\text{Al}} = 0,081$; $x_{\text{Ni}} = 0,000001$; $x_{\text{Zr}} = 0,000001$ in der Metallphase, REM, BSE)

In Abbildung 4-23 ist die intermetallische Al_3Zr Phase des Schlamms einer Probe des Systems MgAl 9 dargestellt. Die Struktur der Phase erscheint hier etwas weniger glatt als bei der Al_3Zr Phase aus MgAl 6. Trotzdem wird eine einheitliche Zusammensetzung im EDX gemessen. Der Aluminiumgehalt liegt um etwa 2 at.-% zu hoch, was allerdings damit zu erklären ist, dass die Partikel hier eher klein ausfallen und deshalb ein Teil des Aluminiums aus der Matrix mitgemessen wurde. Eine echte Aluminiumanreicherung würde jedoch auch die veränderte Optik im Vergleich zum vorhergehenden System erklären.

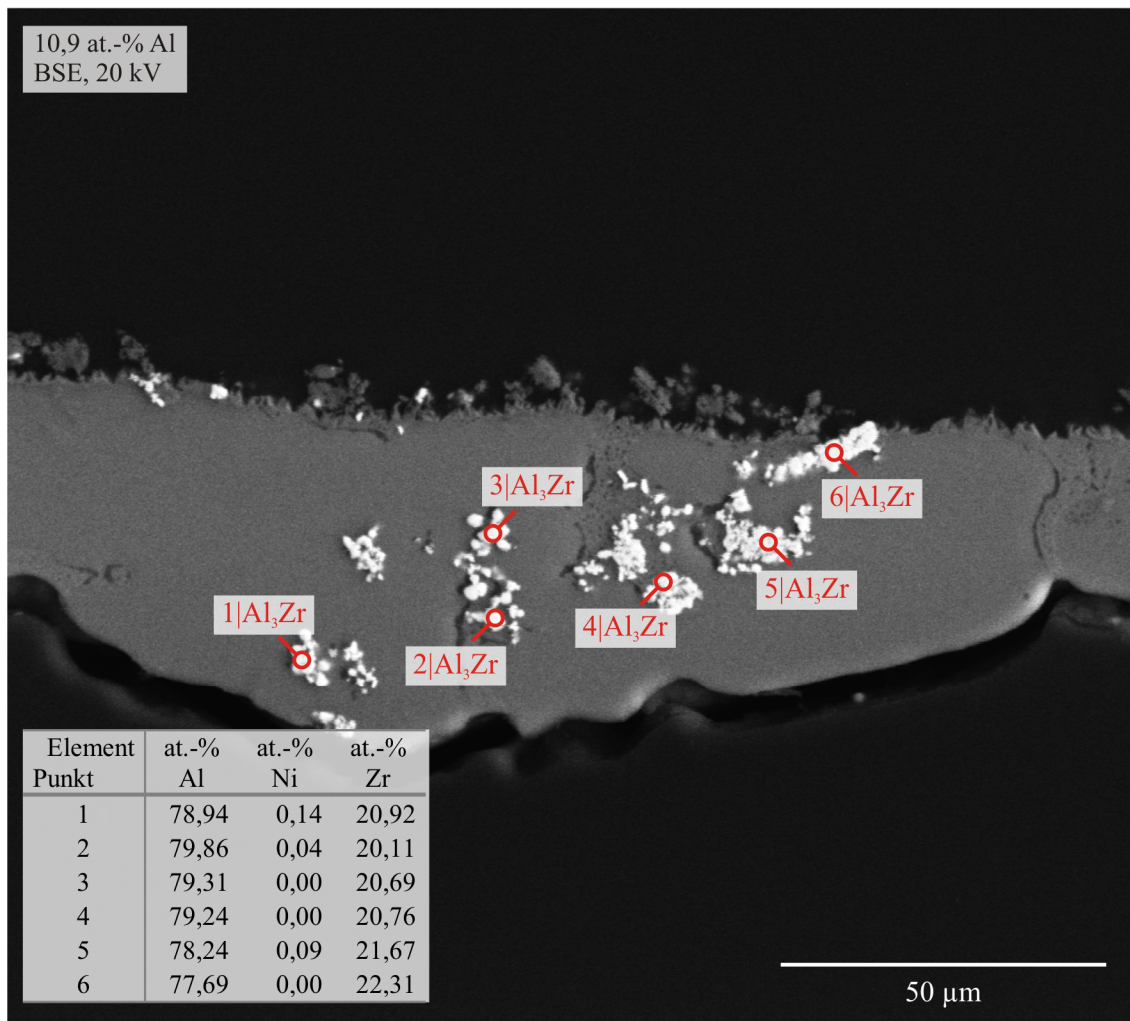


Abbildung 4-24 REM-Aufnahme des Schlammes einer Probe der Reihe MgAl 12 aus Bereich 3 mit Al_3Zr -Phase (Probe Nr. MgAl12+Zr-7, $x_{\text{Al}} = 0,109$ $x_{\text{Ni}} = 0,000002$ $x_{\text{Zr}} = 0,000008$ in der Metallphase, REM, BSE)

In Abbildung 4-24 ist die intermetallische Phase einer Probe der Legierungsreihe MgAl 12 aus Bereich 3 dargestellt. Die Struktur der Phasen erscheint hier deutlich weniger glatt als bei den vorherigen Al_3Zr Phasen. Trotzdem wird eine einheitliche Zusammensetzung im EDX gemessen. Der Aluminiumgehalt liegt um etwa 4 at.-% zu hoch, was auch in diesem Fall auf eine Aluminiumanreicherung zurückzuführen sein könnte.

Im Löslichkeitsbereich 3 wird vorwiegend die Phase Al_3Zr gefunden, die demnach auch für die weiteren thermodynamischen Betrachtungen für diesen Bereich als Gleichgewichtsphase verwendet wird. Hierzu sei anzumerken, dass Schneider und Stendel die Phase Al_3Zr in Magnesium (ohne Nickel) selbst bei hohem Aluminiumüberschuss nie nachweisen konnten.^[64] Dies ist in diesen Untersuchungen gelungen.

Im Kapitel 4.2 wurde in REM-Aufnahmen verschiedener Schlammproben neben den Randphasen Al_2Ni und Al_3Zr die Existenz der ternären Phase Al_5NiZr_2 nachgewiesen, die sehr zuverlässig das

Nickel aus MgAl-Schmelzen bei 720 °C entfernt. Um bestimmen zu können, wie viel Aluminium und Zirkon für die Entfernung einer bestimmten Menge Nickel nötig ist, ist die thermodynamische Betrachtung des Systems nötig; die Löslichkeitsisothermen, die die maximale Löslichkeit von Nickel und Zirkon in einer Magnesiumschmelze mit konstantem Aluminiumgehalt wiedergeben, müssen berechnet werden. Dieser Aufgabe wird sich im folgenden Kapitel gewidmet.

4.3 Berechnung der Löslichkeitsisothermen unter Berücksichtigung hoher Nickelgehalte

Für die Anwendung in der Praxis ist es hilfreich, ein mathematisches Modell zur Beschreibung der Lage des Al-Ni-Zr-Gleichgewichtes in flüssigem Magnesium zu entwickeln. Die Berechnung der Löslichkeitsisothermen für den Bereich 2 (vgl. Abbildung 4-1, Ni/Zr-Gleichgewichtsdigramme) für das Gleichgewicht Mg-Al-Ni-Zr bei 720 °C erfolgt nach dem Ansatz von Wagner^[65], der für den vorliegenden Fall nach einem Vorschlag von Pelton^[70] modifiziert wird, da es sich bei Aluminium- bzw. Nickelgehalten von bis zu 12 bzw. 15 mass.-% nicht mehr um stark verdünnte Lösungen handelt. Der Aktivitätskoeffizient γ des Lösungsmittels Magnesium (solvent) muss mitbetrachtet werden. Dies ist der Unified Interaction Parameter Formalism^[68, 70]:

$$\ln \frac{\gamma_i}{\gamma_i^0} = \ln \gamma_{\text{solvent}} + \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} x_j + \sum_{j,k=1}^n \varepsilon_{ijk} x_j x_k + \sum_{j,k,l=1}^n \varepsilon_{ijkl} x_j x_k x_l + \dots \quad (4-7)$$

mit

$$\ln \gamma_{\text{solvent}} = -\frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^n \varepsilon_{jk} x_j x_k - \frac{2}{3} \sum_{j,k,l=1}^n \varepsilon_{jkl} x_j x_k x_l - \frac{3}{4} \sum_{j,k,l,m=1}^n \varepsilon_{jklm} x_j x_k x_l x_m + \dots \quad (4-8)$$

Die Anpassung der Gleichungen an die Komponenten Mg-Ni-Zr-Al mit Mg = solvent, **Ni = 1**, **Zr = 2**, **Al = 3** liefert:

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_1^0} = \ln \gamma_{\text{Mg}} + \varepsilon_{11} x_1 + \varepsilon_{12} x_2 + \varepsilon_{13} x_3 + \varepsilon_{111} x_1^2 + \varepsilon_{112} x_1 x_2 + \varepsilon_{113} x_1 x_3 + \varepsilon_{121} x_2 x_1 + \varepsilon_{122} x_2^2 + \varepsilon_{123} x_2 x_3 + \varepsilon_{131} x_3 x_1 + \varepsilon_{132} x_3 x_2 + \varepsilon_{133} x_3^2, \quad (4-9)$$

$$\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_2^0} = \ln \gamma_{\text{Mg}} + \varepsilon_{21} x_1 + \varepsilon_{22} x_2 + \varepsilon_{23} x_3 + \varepsilon_{211} x_1^2 + \varepsilon_{212} x_1 x_2 + \varepsilon_{213} x_1 x_3 + \varepsilon_{221} x_2 x_1 + \varepsilon_{222} x_2^2 + \varepsilon_{223} x_2 x_3 + \varepsilon_{231} x_3 x_1 + \varepsilon_{232} x_3 x_2 + \varepsilon_{233} x_3^2 \quad (4-10)$$

und

$$\ln \frac{\gamma_3}{\gamma_3^0} = \ln \gamma_{\text{Mg}} + \varepsilon_{31} x_1 + \varepsilon_{32} x_2 + \varepsilon_{33} x_3 + \varepsilon_{311} x_1^2 + \varepsilon_{312} x_1 x_2 + \varepsilon_{313} x_1 x_3 + \varepsilon_{321} x_2 x_1 + \varepsilon_{322} x_2^2 + \varepsilon_{323} x_2 x_3 + \varepsilon_{331} x_3 x_1 + \varepsilon_{332} x_3 x_2 + \varepsilon_{333} x_3^2 \quad (4-11)$$

mit

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_{\text{solvent}} = & -\frac{1}{2}(\varepsilon_{11}x_1^2 + \varepsilon_{12}x_1x_2 + \varepsilon_{13}x_1x_3 + \varepsilon_{21}x_2x_1 + \varepsilon_{22}x_2^2 + \varepsilon_{23}x_2x_3 \\
& + \varepsilon_{31}x_3x_1 + \varepsilon_{32}x_3x_2 + \varepsilon_{33}x_3^2) - \frac{2}{3}(\varepsilon_{111}x_1^3 + \varepsilon_{112}x_1^2x_2 + \varepsilon_{113}x_1^2x_3 \\
& + \varepsilon_{121}x_1^2x_2 + \varepsilon_{122}x_1x_2^2 + \varepsilon_{123}x_1x_2x_3 + \varepsilon_{131}x_1^2x_3 + \varepsilon_{132}x_1x_3x_2 \\
& + \varepsilon_{133}x_1x_3^2 + \varepsilon_{211}x_2x_1^2 + \varepsilon_{212}x_2^2x_1 + \varepsilon_{213}x_2x_1x_3 + \varepsilon_{221}x_2^2x_1 + \varepsilon_{222}x_2^3 \\
& + \varepsilon_{223}x_2^2x_3 + \varepsilon_{231}x_2x_3x_1 + \varepsilon_{232}x_2^2x_3 + \varepsilon_{233}x_2x_3^2 + \varepsilon_{311}x_3x_1^2 \\
& + \varepsilon_{312}x_3x_1x_2 + \varepsilon_{313}x_3^2x_1 + \varepsilon_{321}x_3x_2x_1 + \varepsilon_{322}x_3x_2^2 + \varepsilon_{323}x_3^2x_2 \\
& + \varepsilon_{331}x_3^2x_1 + \varepsilon_{332}x_3^2x_2 + \varepsilon_{333}x_3^3).
\end{aligned} \tag{4-12}$$

Wird $\ln \gamma_{\text{solvent}}$ eingesetzt, die Gleichung zusammengefasst und unter Verwendung der Identitäten

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}, \varepsilon_{ik} = \varepsilon_{ki}, \varepsilon_{jk} = \varepsilon_{kj} \text{ und } \varepsilon_{ijk} = \varepsilon_{jik} = \varepsilon_{ikj} = \varepsilon_{kji} = \varepsilon_{kij} = \varepsilon_{jki},$$

ergeben sich die folgenden drei Gleichungen für die Komponenten Ni, Zr und Al:

$$\begin{aligned}
\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_1^0} = & \varepsilon_{11}x_1 + \varepsilon_{12}x_2 + \varepsilon_{13}x_3 + \left(\varepsilon_{111} - \frac{1}{2}\varepsilon_{11}\right)x_1^2 + \left(\varepsilon_{122} - \frac{1}{2}\varepsilon_{22}\right)x_2^2 \\
& + \left(\varepsilon_{133} - \frac{1}{2}\varepsilon_{33}\right)x_3^2 + (2\varepsilon_{112} - \varepsilon_{12})x_1x_2 + (2\varepsilon_{113} - \varepsilon_{13})x_1x_3 \\
& + (2\varepsilon_{123} - \varepsilon_{23})x_2x_3 - 4\varepsilon_{123}x_1x_2x_3 - \frac{2}{3}\varepsilon_{111}x_1^3 - \frac{2}{3}\varepsilon_{222}x_2^3 - \frac{2}{3}\varepsilon_{333}x_3^3 \\
& - 2\varepsilon_{112}x_1^2x_2 - 2\varepsilon_{113}x_1^2x_3 - 2\varepsilon_{122}x_1x_2^2 - 2\varepsilon_{133}x_1x_3^2 - 2\varepsilon_{223}x_2^2x_3 - 2\varepsilon_{233}x_2x_3^2,
\end{aligned} \tag{4-13}$$

$$\begin{aligned}
\ln \frac{\gamma_2}{\gamma_2^0} = & \varepsilon_{21}x_1 + \varepsilon_{22}x_2 + \varepsilon_{23}x_3 + \left(\varepsilon_{211} - \frac{1}{2}\varepsilon_{11}\right)x_1^2 + \left(\varepsilon_{222} - \frac{1}{2}\varepsilon_{22}\right)x_2^2 \\
& + \left(\varepsilon_{233} - \frac{1}{2}\varepsilon_{33}\right)x_3^2 + (2\varepsilon_{212} - \varepsilon_{12})x_1x_2 + (2\varepsilon_{213} - \varepsilon_{13})x_1x_3 \\
& + (2\varepsilon_{223} - \varepsilon_{23})x_2x_3 - 4\varepsilon_{123}x_1x_2x_3 - \frac{2}{3}\varepsilon_{111}x_1^3 - \frac{2}{3}\varepsilon_{222}x_2^3 - \frac{2}{3}\varepsilon_{333}x_3^3 \\
& - 2\varepsilon_{112}x_1^2x_2 - 2\varepsilon_{113}x_1^2x_3 - 2\varepsilon_{122}x_1x_2^2 - 2\varepsilon_{133}x_1x_3^2 - 2\varepsilon_{223}x_2^2x_3 - 2\varepsilon_{233}x_2x_3^2
\end{aligned} \tag{4-14}$$

und

$$\begin{aligned}
\ln \frac{\gamma_3}{\gamma_3^0} = & \varepsilon_{31}x_1 + \varepsilon_{32}x_2 + \varepsilon_{33}x_3 + \left(\varepsilon_{311} - \frac{1}{2}\varepsilon_{11}\right)x_1^2 + \left(\varepsilon_{322} - \frac{1}{2}\varepsilon_{22}\right)x_2^2 \\
& + \left(\varepsilon_{333} - \frac{1}{2}\varepsilon_{33}\right)x_3^2 + (2\varepsilon_{312} - \varepsilon_{12})x_1x_2 + (2\varepsilon_{313} - \varepsilon_{13})x_1x_3 \\
& + (2\varepsilon_{323} - \varepsilon_{23})x_2x_3 - 4\varepsilon_{123}x_1x_2x_3 - \frac{2}{3}\varepsilon_{111}x_1^3 - \frac{2}{3}\varepsilon_{222}x_2^3 - \frac{2}{3}\varepsilon_{333}x_3^3 \\
& - 2\varepsilon_{112}x_1^2x_2 - 2\varepsilon_{113}x_1^2x_3 - 2\varepsilon_{122}x_1x_2^2 - 2\varepsilon_{133}x_1x_3^2 - 2\varepsilon_{223}x_2^2x_3 - 2\varepsilon_{233}x_2x_3^2.
\end{aligned} \tag{4-15}$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz kann nun wie bereits in Kapitel 4.1 Gleichung (4-2) die Gleichgewichtskonstante aufgestellt werden:

$$K_{\text{Al}_m\text{Ni}_n\text{Zr}_o} = \frac{a_{\text{Al}_m\text{Ni}_n\text{Zr}_o}}{\alpha_{\text{Al}}^m \alpha_{\text{Ni}}^n \alpha_{\text{Zr}}^o} = \frac{1}{(x_{\text{Al}}\gamma_{\text{Al}})^m (x_{\text{Ni}}\gamma_{\text{Ni}})^n (x_{\text{Zr}}\gamma_{\text{Zr}})^o}, \tag{4-16}$$

mit der Annahme, dass es sich um eine reine feste Phase handelt, nimmt die Aktivität der ternären Phase den Wert Eins an.

Nach Einsetzen der oben aufgeführten Aktivitätskoeffizienten (Gln. (4-13) bis (4-15)) in die zu Null umgestellte Gleichung der Gleichgewichtskonstanten (Gl. (4-16)) ergibt sich die folgende Funktion zur iterativen Berechnung der Löslichkeitsisothermen für Al_5NiZr_2 :

$$\begin{aligned}
 F_{\text{Al}_5\text{NiZr}_2} = 0 = & K_{\text{Al}_5\text{NiZr}_2} \cdot \gamma_1^0 \gamma_2^{0^2} \gamma_3^{0^5} \cdot x_1 x_2^2 x_3^5 \\
 & \cdot \exp \left[(\varepsilon_{11} + 2\varepsilon_{21} + 5\varepsilon_{31})x_1 + (\varepsilon_{12} + 2\varepsilon_{22} + 5\varepsilon_{32})x_2 \right. \\
 & + (\varepsilon_{13} + 2\varepsilon_{23} + 5\varepsilon_{33})x_3 + \left(\varepsilon_{111} + 2\varepsilon_{211} + 5\varepsilon_{311} - \frac{8}{2}\varepsilon_{11} \right) x_1^2 \\
 & + \left(\varepsilon_{122} + 2\varepsilon_{222} + 5\varepsilon_{322} - \frac{8}{2}\varepsilon_{22} \right) x_2^2 \\
 & + \left(\varepsilon_{133} + 2\varepsilon_{233} + 5\varepsilon_{333} - \frac{8}{2}\varepsilon_{33} \right) x_3^2 \\
 & + 2 \left(\varepsilon_{112} + 2\varepsilon_{212} + 5\varepsilon_{312} - \frac{8}{2}\varepsilon_{12} \right) x_1 x_2 \\
 & + 2 \left(\varepsilon_{113} + 2\varepsilon_{213} + 5\varepsilon_{313} - \frac{8}{2}\varepsilon_{13} \right) x_1 x_3 \\
 & + 2 \left(\varepsilon_{123} + 2\varepsilon_{223} + 5\varepsilon_{323} - \frac{8}{2}\varepsilon_{23} \right) x_2 x_3 \\
 & + \left(-\frac{16}{3}\varepsilon_{111} \right) x_1^3 + \left(-\frac{16}{3}\varepsilon_{222} \right) x_2^3 + \left(-\frac{16}{3}\varepsilon_{333} \right) x_3^3 + (-16\varepsilon_{112})x_1^2 x_2 \\
 & + (-16\varepsilon_{122})x_1 x_2^2 + (-16\varepsilon_{113})x_1^2 x_3 + (-16\varepsilon_{133})x_1 x_3^2 \\
 & + (-16\varepsilon_{223})x_2^2 x_3 + (-16\varepsilon_{233})x_2 x_3^2 + (-32\varepsilon_{123})x_1 x_2 x_3 \left. \right] - 1.
 \end{aligned} \tag{4-17}$$

Nachdem die Formulierungen des Gleichgewichtsausdrucks und der Wirkungsparameter entsprechend der Tabelle 4-5 substituiert werden,

Tabelle 4-5 Substituenten für die Löslichkeitsisotherme

Substituent	Ausdruck	Substituent	Ausdruck
A ₀	$K_{\text{Al}_5\text{NiZr}_2} \cdot \gamma_1^0 \gamma_2^{0^2} \gamma_3^{0^5}$	A ₁₀	$\left(-\frac{16}{3}\varepsilon_{111} \right)$
A ₁	$(\varepsilon_{11} + 2\varepsilon_{21} + 5\varepsilon_{31})$	A ₁₁	$\left(-\frac{16}{3}\varepsilon_{222} \right)$
A ₂	$(\varepsilon_{12} + 2\varepsilon_{22} + 5\varepsilon_{32})$	A ₁₂	$\left(-\frac{16}{3}\varepsilon_{333} \right)$
A ₃	$(\varepsilon_{13} + 2\varepsilon_{23} + 5\varepsilon_{33})$	A ₁₃	$(-16\varepsilon_{112})$
A ₄	$\left(\varepsilon_{111} + 2\varepsilon_{211} + 5\varepsilon_{311} - \frac{8}{2}\varepsilon_{11} \right)$	A ₁₄	$(-16\varepsilon_{122})$
A ₅	$\left(\varepsilon_{122} + 2\varepsilon_{222} + 5\varepsilon_{322} - \frac{8}{2}\varepsilon_{22} \right)$	A ₁₅	$(-16\varepsilon_{113})$
A ₆	$\left(\varepsilon_{133} + 2\varepsilon_{233} + 5\varepsilon_{333} - \frac{8}{2}\varepsilon_{33} \right)$	A ₁₆	$(-16\varepsilon_{133})$
A ₇	$2 \left(\varepsilon_{112} + 2\varepsilon_{212} + 5\varepsilon_{312} - \frac{8}{2}\varepsilon_{12} \right)$	A ₁₇	$(-16\varepsilon_{223})$
A ₈	$2 \left(\varepsilon_{113} + 2\varepsilon_{213} + 5\varepsilon_{313} - \frac{8}{2}\varepsilon_{13} \right)$	A ₁₈	$(-16\varepsilon_{233})$
A ₉	$2 \left(\varepsilon_{123} + 2\varepsilon_{223} + 5\varepsilon_{323} - \frac{8}{2}\varepsilon_{23} \right)$	A ₁₉	$(-32\varepsilon_{123})$

ergibt sich die folgende Gleichung:

$$F_{Al_5NiZr_2} = 0 = A_0 x_1 x_2^2 x_3^5 \cdot \exp[A_1 x_1 + A_2 x_2 + A_3 x_3 + A_4 x_1^2 + A_5 x_2^2 + A_6 x_3^2 + A_7 x_1 x_2 + A_8 x_1 x_3 + A_9 x_2 x_3 + A_{10} x_1^3 + A_{11} x_2^3 + A_{12} x_3^3 + A_{13} x_1^2 x_2 + A_{14} x_1 x_2^2 + A_{15} x_1^2 x_3 + A_{16} x_1 x_3^2 + A_{17} x_2^2 x_3 + A_{18} x_2 x_3^2 + A_{19} x_1 x_2 x_3] - 1. \quad (4-18)$$

Diese Gleichung wurde iterativ nach dem Newton-Verfahren, so dass

$$x_{Ni} = x_{0,Ni} - \frac{F_{Al_mNi_nZr_o}}{F'_{Al_mNi_nZr_o,Ni}} \quad \text{mit} \quad F'_{Al_mNi_nZr_o,Ni} = \frac{dF_{Al_mNi_nZr_o}}{dx_{Ni}} \quad (4-19)$$

bzw.

$$x_{Zr} = x_{0,Zr} - \frac{F_{Al_mNi_nZr_o}}{F'_{Al_mNi_nZr_o,Zr}} \quad \text{mit} \quad F'_{Al_mNi_nZr_o,Zr} = \frac{dF_{Al_mNi_nZr_o}}{dx_{Zr}}. \quad (4-20)$$

Sie liefert die Löslichkeitsisothermen $x_{Ni} = f(x_{Zr})$ bei jeweils konstanten Aluminiumgehalten von $x_{Al} = 0,008/0,024/0,050/0,077/0,0104$ und einer Temperatur von 720 °C. Diese Löslichkeitsisothermen wurden durch die passende Wahl der A_i -Parameter an die Ni/Zr-Gleichgewichte aus den Experimenten angenähert. Dabei wurden die in den Voruntersuchungen^[43, 62, 63] bereits bestimmten Eigenwirkungsparameter $\varepsilon_{NiNi} = 7,3$, $\varepsilon_{NiZr} = -38$ und $\varepsilon_{NiNiZr} = 35$ (vgl. Tabelle 2-2) sowie $\varepsilon_{NiAl} = -0,075$ und $\varepsilon_{AlAl} = -0,031$ von Tathgar^[33] verwendet. Die Lage und Steigung der Löslichkeitsisothermen wird durch die Zusammensetzung der ternären Phase bestimmt, die im Gleichgewicht mit der Schmelze steht.

Im folgenden Diagramm (Abbildung 4-25) wird exemplarisch der Einfluss der molaren Zusammensetzung der Gleichgewichtsphasen auf die Lage der berechneten Löslichkeitsisothermen erklärt.

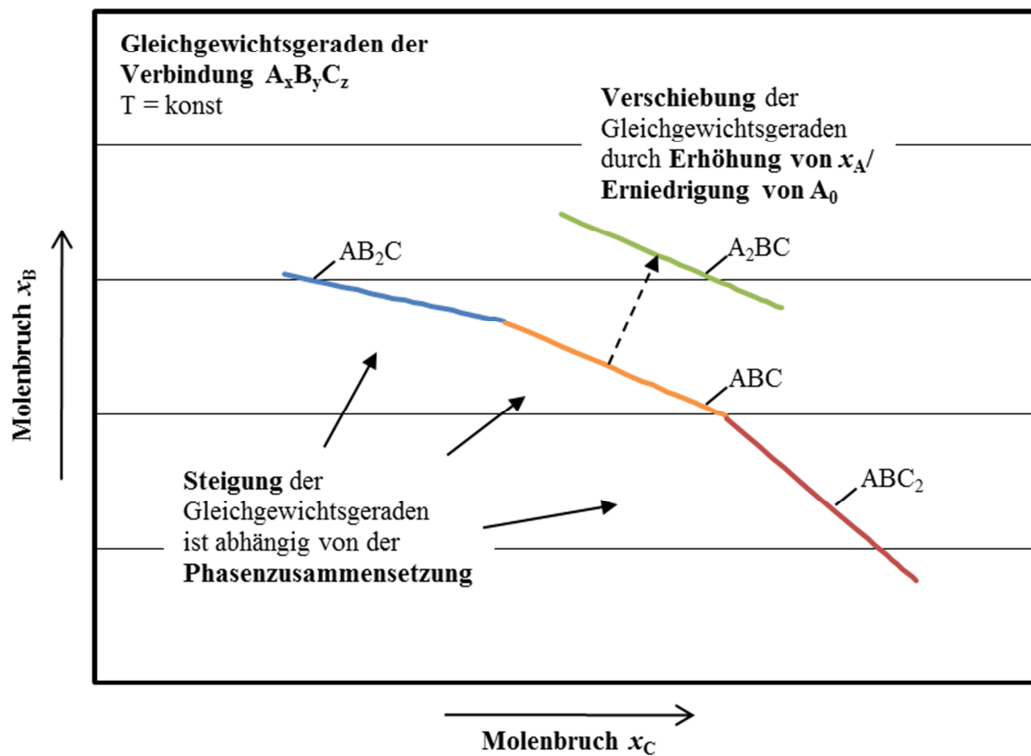


Abbildung 4-25 Grundsätzlicher Einfluss der molaren Gleichgewichtsphasenzusammensetzung auf die Lage der berechneten Löslichkeitsisothermen bei konstanter Temperatur

Die Steigung der Löslichkeitsisotherme der hier beispielhaft gewählten Verbindung $A_xB_yC_z$ wird größer je mehr C enthalten ist bzw. geringer je mehr B enthalten ist. Durch eine Erhöhung von A wird die Löslichkeitsisotherme gleichmäßig zu höheren B- und C-Gehalten hin verschoben.

Eine Annäherung der berechneten Löslichkeitsisothermen an die Regressionsgeraden der Experimente aus Kap. 4.1 ergab die Gleichgewichtsphase Al_mNiZr_2 . Diese Löslichkeitsisothermen wurden in die Ni/Zr-Gleichgewichtsdiagramme gelegt (Abbildung 4-26):

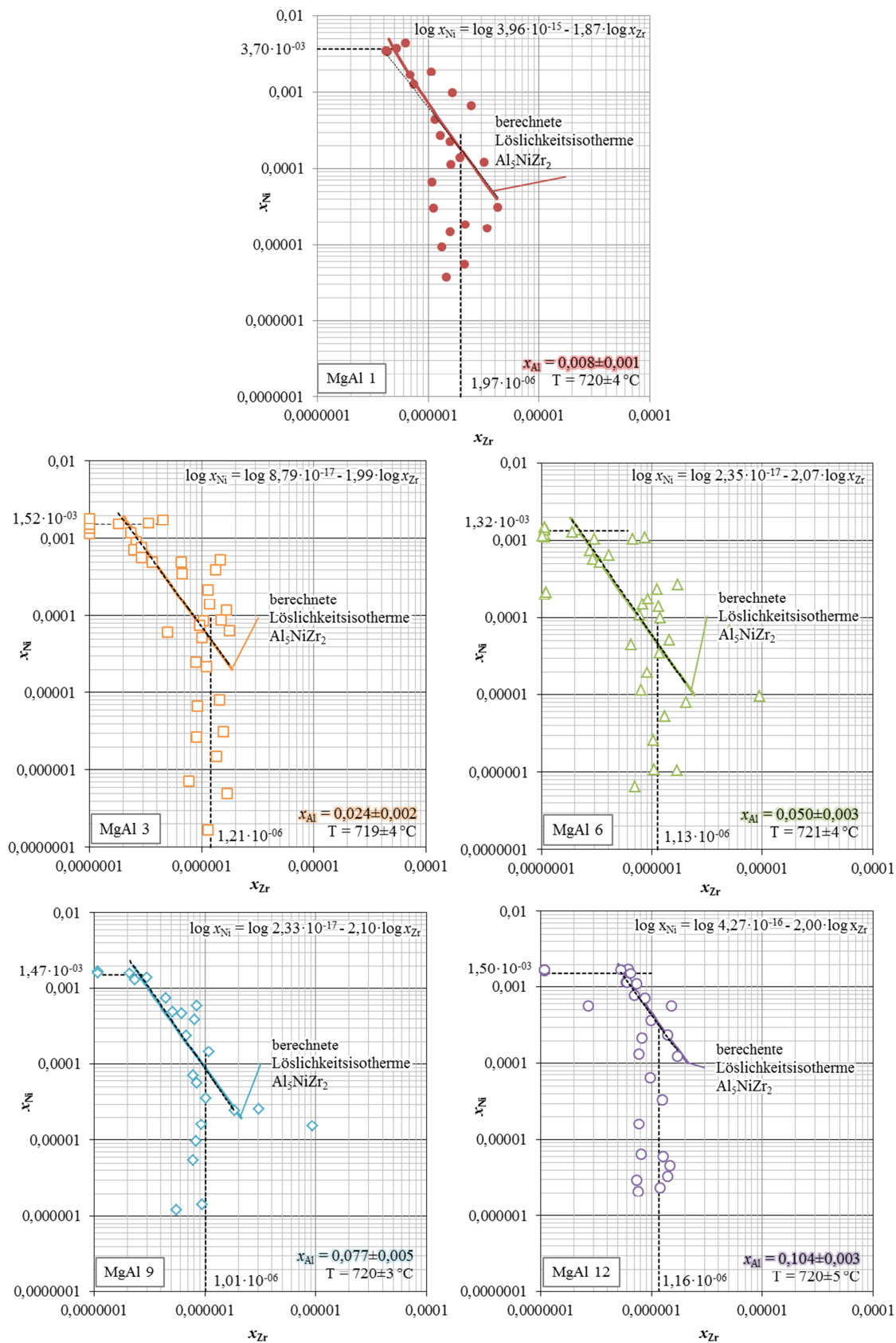


Abbildung 4-26 Darstellung der berechneten Löslichkeitsisothermen der experimentellen Ni/Zr-Gleichgewichte bei 720 °C für $x_{Al} = 0,008$; $x_{Al} = 0,024$; $x_{Al} = 0,050$; $x_{Al} = 0,077$; $x_{Al} = 0,104$ inklusive der gebildeten Mittelwerte der Ni- bzw. Zr-Randbereiche und der Regressionsgeraden (mit Formel) im Ni/Zr-Abhängigkeitsbereich

Wie in den Diagrammen deutlich zu sehen ist, konnten die berechneten Löslichkeitsisothermen mit den gestrichelten Regressionsgeraden aus Kapitel 4.1 gut zur Deckung gebracht werden. Lediglich im System MgAl 1 ist aufgrund der durch die niedrigen Aluminiumgehalte bedingten höheren Nickellöslichkeit der beginnende Einfluss der Wirkungsparameter zu sehen: Im oberen Bereich der berechneten Gerade tritt eine erste Krümmung auf, die eine leichte Abweichung von der Regressionsgeraden bewirkt, sich aber besser mit den experimentellen Daten deckt. In der folgenden Tabelle 4-6 sind die resultierenden Substituenten A_0 - A_{19} der hier bestimmten Löslichkeitsisothermen aufgeführt.

Tabelle 4-6 Berechnete Substituenten für die Löslichkeitsisothermen der Phasen für die Systeme MgAl 1-12

	MgAl 1		MgAl 3		MgAl 6		MgAl 9		MgAl 12	
A_0	$6,00 \cdot 10^{25}$		$1,70 \cdot 10^{24}$		$5,60 \cdot 10^{22}$		$4,10 \cdot 10^{21}$		$1,93 \cdot 10^{20}$	
A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	A_9	A_{10}	
-69,1	-38	0	40,8	0	0,12	374	0,6	0	0	
A_{11}	A_{12}	A_{13}	A_{14}	A_{15}	A_{16}	A_{17}	A_{18}	A_{19}		
0	0	-560	0	0	0	0	0	0		

Die A_0 -Konstanten fallen im Vergleich zu den Voruntersuchungen (Tabelle 2-2) sehr groß aus. Dies ist der durch das Aluminium bedingten, deutlich niedrigeren Zirkonlöslichkeit geschuldet. Die Löslichkeitsisothermen werden so zu kleineren Werten verschoben, was bei Betrachtung des Einflusses der molaren Phasenzusammensetzung auf die Lage der berechneten Löslichkeitsisothermen (Abbildung 4-25) eine Erhöhung von A_0 bewirkt.

Die übrigen Substituenten A_{1-19} werden bei den Systemen MgAl 1-12 bis hierhin ausschließlich durch die fünf Wirkungsparameter $\varepsilon_{\text{NiNi}}$, $\varepsilon_{\text{NiZr}}$, $\varepsilon_{\text{NiNiZr}}$, $\varepsilon_{\text{NiAl}}$ und $\varepsilon_{\text{AlAl}}$ beeinflusst und sind für alle Systeme identisch. Da hier annähernd der Bereich einer unendlich verdünnten Lösung hinsichtlich der Ni- und Zr-Gehalte vorliegt und die Al-Parameter sehr klein sind, haben die Wirkungsparameter keinen sichtbaren Einfluss auf die Kurvenverläufe. Diese sind daher nahezu linear. Wegen der relativ hohen Aluminiumgehalte ≥ 1 mass.-% können sich entsprechend dem Phasendiagramm Mg-Al-Ni (Abbildung 3-1) nur geringe Ni-Gehalte in den Magnesiumschmelzen lösen. Erst deutlich niedrigere Al-Gehalte erlauben Ni-Gehalte in einer Größenordnung bei denen der Einfluss von Wirkungsparametern sichtbar wird. Bei Nickelgehalten von $x_{\text{Ni}} > 0,01$ zeigt sich der Einfluss der Wirkungsparameter in der deutlichen Krümmung der Löslichkeitsisotherme. Dies ist gut in Abbildung 4-28 zu sehen, in der für das System MgAl 1 die Löslichkeitsisotherme mit dem UIPF weitergerechnet wurde (gepunktet). So bildet sich ein typisches Zirkonminimum aus, was auch bereits in den Voruntersuchungen^[62, 63] mehrfach auftrat (vgl. Abbildung 2-2).

Die ermittelten A_0 der Phase Al_5NiZr_2 wurden in einem Diagramm (Abbildung 4-27) über x_{Al} aufgetragen. Werden die Werte mit $A_0 = 6,66 \cdot 10^{25} \cdot e^{-126,1 \cdot x(\text{Al})}$ interpoliert[§] (Ausgleichsgerade im Diagramm), so lässt sich der A_0 -Wert für $x_{\text{Al}} = 0$ ausrechnen: $A_0 = 6,66 \cdot 10^{25}$. Dieses A_0 entspricht dann dem universalen A_0 , was in diesem Mg-Al-Ni-Zr-System bei 720 °C für die Phase Al_5NiZr_2 für alle Aluminiumgehalte gelten muss.

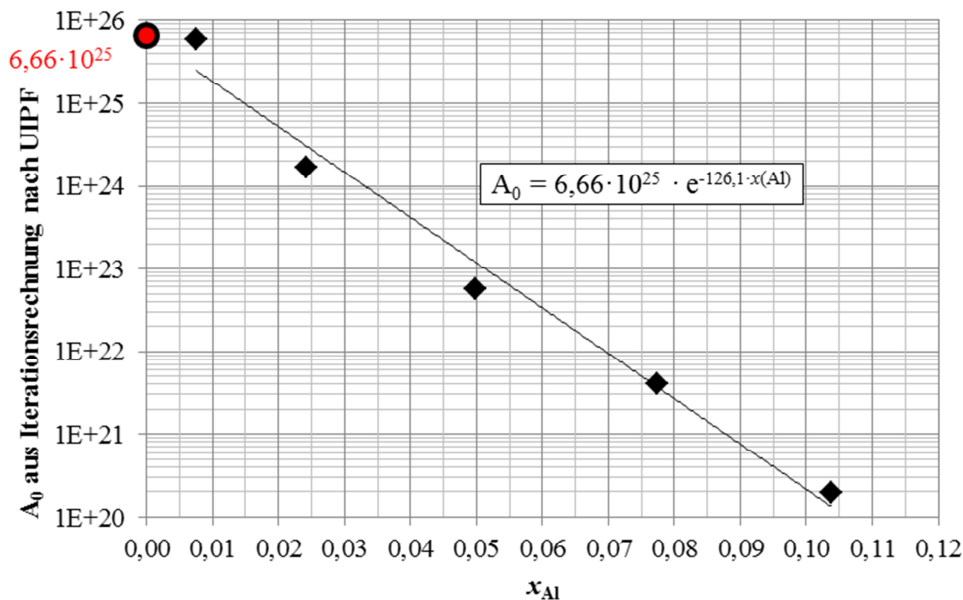


Abbildung 4-27 A_0 aus Iterationsrechnung nach UIPF interpoliert und aufgetragen über x_{Al} [§]

Wird das universale A_0 erneut in den UIPF eingesetzt, so müssen die sich ergebenden Löslichkeitsisothermen wieder an die experimentellen Daten bzw. deren Regressionsgeraden angenähert werden. Dies geschieht durch Variation der A_{1-19} . Da die fünf Wirkungsparameter $\varepsilon_{\text{NiNi}}$, $\varepsilon_{\text{NiZr}}$, $\varepsilon_{\text{NiNiZr}}$, $\varepsilon_{\text{NiAl}}$ und $\varepsilon_{\text{AlAl}}$ bereits bestimmt wurden, kommen nur die übrigen Wechselwirkungsparameter für die Anpassung in Betracht. Da die noch offenen, reinen Ni-Zr-Parameter bereits im System Mg-Ni-Zr keinen Einfluss hatten, also zu Null gesetzt wurden, kommen auch diese nicht in Frage. Es bleiben folglich nur die Wirkungsparameter mit Aluminium. Der Rechenweg zur Bestimmung dieser Wirkungsparameter aus den A_{1-19} ist im Anhang auf Seite 85f. dargestellt.

Die zufriedenstellendste Annäherung der nach UIPF berechneten Löslichkeitsisothermen an die Datenpunkte aller Systeme (MgAl 1-12) durch Variation der A_{1-19} ergab die in Tabelle 4-7 mit den übrigen thermodynamischen Daten zusammengefassten Größen.

[§] Nach Berechnungsmethode von Herrn Dr. A. Ditze (s. Abschlussbericht zu DFG-Projekt DI-492/10-2, zum Zeitpunkt der Abgabe der vorliegenden Arbeit noch nicht öffentlich)

Tabelle 4-7 Universales A_0 , ermittelte Wirkungsparameter aus dem UIPF und Gleichgewichtskonstante für Al_5NiZr_2 bei 720 °C (fett gedruckte Werte wurden in dieser Arbeit neu bestimmt)

A_0	K	ε_{NiNi}^1	ε_{NiZr}^1	ε_{NiAl}^2	ε_{ZrZr}^1	ε_{ZrAl}^3	ε_{AlAl}^2		
$6,66 \cdot 10^{25}$	$2,420 \cdot 10^{24}$	7,3	-38	-0,075	0	-70	-0,03		
ε_{NiNiNi}^1	ε_{NiNiZr}^1	ε_{NiNiAl}	ε_{NiZrZr}^1	ε_{ZrZrZr}^1	ε_{ZrZrAl}	ε_{NiAlAl}	ε_{ZrAlAl}^3	ε_{AlAlAl}	ε_{NiZrAl}
0	35	0	0	0	0	0	80	0	0
A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	A_9	A_{10}
-69,075	-388	-140,225	40,8	0	160,12	374	0,6	1360	0
A_{11}	A_{12}	A_{13}	A_{14}	A_{15}	A_{16}	A_{17}	A_{18}	A_{19}	
0	0	-560	0	0	0	0	-1280	0	

¹aus den Voruntersuchungen^[43, 62, 63] ²aus Tathgar^[33] ³Nach Berechnungsmethode von Herrn Dr. A. Ditzel

Mit diesen Parametern ließen sich die in Abbildung 4-28 gezeigten Löslichkeitsisothermen für die Systeme MgAl 1-12 darstellen.

der Kurven bestimmt. Auch eine leichte Varianz in den Werten der A_{1-19} wäre denkbar. Trotzdem würden sich Wirkungsparameter in den gleichen Größenordnungen ergeben.

Zusammenfassend sei also gesagt: Die Wechselwirkungsparameter des Systems Mg-Al-Ni-Zr lauten für die Löslichkeitsisotherme der intermetallischen Phase Al_5NiZr_2 bei 720 °C $\varepsilon_{\text{NiNi}} = 7,3$; $\varepsilon_{\text{NiZr}} = -38$; $\varepsilon_{\text{NiAl}} = -0,075$; $\varepsilon_{\text{ZrAl}} = -70$; $\varepsilon_{\text{AlAl}} = -0,03$; $\varepsilon_{\text{NiNiZr}} = 35$ und $\varepsilon_{\text{ZrAlAl}} = 80$ für alle Aluminiumgehalte. Das zugehörige universale A_0 ergibt sich zu $6,66 \cdot 10^{25}$, was eine Gleichgewichtskonstante von $K = 2,420 \cdot 10^{24}$ für die Phase Al_5NiZr_2 ergibt.

4.4 Nickelentfernung mit Zirkon aus technischen aluminiumhaltigen Magnesiumlegierungen

In diesem Kapitel wird die Anwendbarkeit des in dieser Arbeit vorgestellten Raffinationsverfahrens auf technische Legierungen vorgestellt. Die Durchführung einer praxisorientierten Raffination kann durch Zugabe von Zirkon und Aluminium zu mit Nickel verunreinigten Magnesiumlegierungen oder durch Zirkon zu aluminiumhaltigen Magnesiumlegierungen, ebenfalls mit Nickel verunreinigt, erfolgen. Hierfür wurden die Legierungen AS31 (Mg–3,0–3,9% Al–0,7–1,2% Si), AM50 (Magontec, Mg–5% Al–0,3–0,5% Mn), AJ62 (MEL Magnesium Elektron, Mg–6% Al–2,3–2,5% Sr), AZ91 (Magontec, Mg–9% Al–0,5–0,9% Zn) sowie die Sekundärlegierung AZC1231 (Eigenherstellung, Mg–10–12% Al–2–3% Zn–1% Cu) verwendet. Die Ergebnisse der vorhergehenden chemischen Analyse (ICP-OES) der technischen Legierungen zur Identifizierung der Legierungs- und Störelemente sind in Tabelle 4-8 zusammengefasst.

Tabelle 4-8 Ergebnisse der chemischen Analyse (ICP-OES) der technischen Legierungen

[mass.-%]	Al	Cu	Fe	Mn	Ni	Si	Sr	Zn
Legierung								
AS31	4,04	0,0132	0,0032	0,260	0,0022	0,660	-	0,007
AM50	4,71	0,0033	0,0014	0,296	0,0005	0,025	-	0,025
AJ62	5,78	0,0024	0,0017	0,240	0,0003	0,013	2,57	0,005
AZ 91	8,60	0,0065	0,0032	0,295	0,0011	0,024	-	0,634
AZC1231	12,34	0,5283	0,0025	0,394	0,0076	0,640	-	2,989

Hierzu sei angemerkt, dass seit 1927 0,1–0,3 mass.-% Mangan in aluminiumhaltigen Magnesiumlegierungen eingesetzt werden, um die Legierung vor Korrosion zu schützen.^[5] Für die Raffination kam die Vorlegierung AlZr10 (KBM Affilips, Al–10%Zr) zum Einsatz. Die Versuchsdurchführung erfolgte wie in Kapitel 3.2 beschrieben mit dem Unterschied, dass außer einer typischen Nickelverunreinigung von 100 ppm nur noch die AlZr10-Vorlegierung zum Ausfällen des Nickels neben dem Raffinationssalz zugegeben wurde (~ 10 g). Eine Übersicht über die Einwaagen und Versuchsbedingungen liefern Tabelle A-7 und Tabelle A-14. Die Ni/Zr-Gleichgewichte sind in die Übersichtsaufnahmen in Abbildung 5-1 (S. 76) eingetragen. Sie fügen sich sehr gut in die zugehörigen Legierungsreihen ein. Es ist allerdings auch deutlich zu sehen, dass nur sehr wenig der 100 ppm Nickel entfernt wurde. Es dürfte sich hier sogar um einen Verdünnungseffekt handeln, da 100 ppm Nickel bereits unterhalb des minimal (mit dieser Methode) erreichbaren Nickelgehalts liegen, wie sich aus Tabelle 4-1 (S. 27, unterer Teil) ablesen lässt. Nichtsdestotrotz zeigt sich in den REM-Untersuchungen der Schlammproben in welchen Phasen das Nickel abgebunden wird und welche Phasen sich mit der AlZr10-Legierung bilden und aussedimentieren. Diese werden in den folgenden Bildern vorgestellt. Die Reihenfolge ist nach steigendem Aluminiumgehalt gewählt, analog zu den Legierungsreihen MgAl 3 bis 12.

Zu Beginn seien hier die intermetallischen Phasen der AS31-Legierung gezeigt (Abbildung 4-29).

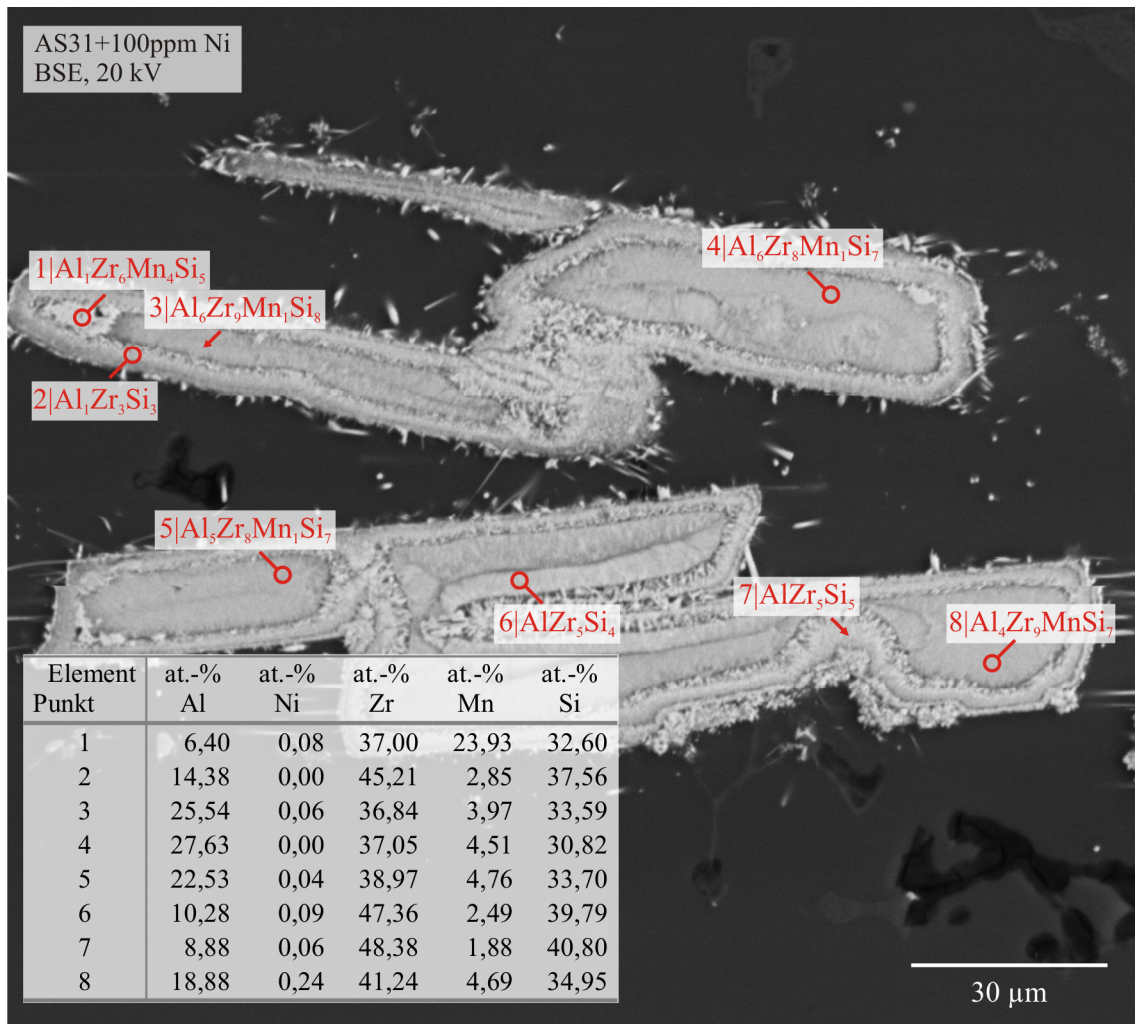


Abbildung 4-29 REM-Aufnahme des Schlammes einer AS31-Probe, die mit 100 ppm Nickel verunreinigt und anschließend mit AlZr10 raffiniert wurde (REM, BSE)

Die intermetallischen Phasen müssten denen der Legierungsreihe MgAl 3 aus Bereich 3 ähneln (Abbildung 4-21, S. 51). Durch die Legierungszusätze Silizium und Mangan ergibt sich hier jedoch ein vollständig anderes Bild. Mangan bildet sowohl mit Aluminium als auch mit Silizium intermetallische Phasen, die dann aussedimentieren.^[98] Die hier gemessenen Zusammensetzungen aus der EDX-Analyse (s. Tabelle im Bild) können jedoch keiner bekannten Al-Si-Zr-Phase^[99] zugeordnet werden. Auch die in geringen Mengen stattfindende Nickelentfernung kann hier keiner der Phasen explizit zugeordnet werden. Es wird jedoch zuverlässig abgebunden und trägt so weniger zur Korrosion bei. Die typischerweise auftretenden Mg₂Si-Phasen, die kubische Formen bzw. „chinesische Schriftzeichen“ bilden^[100], konnten hier nicht gefunden werden.

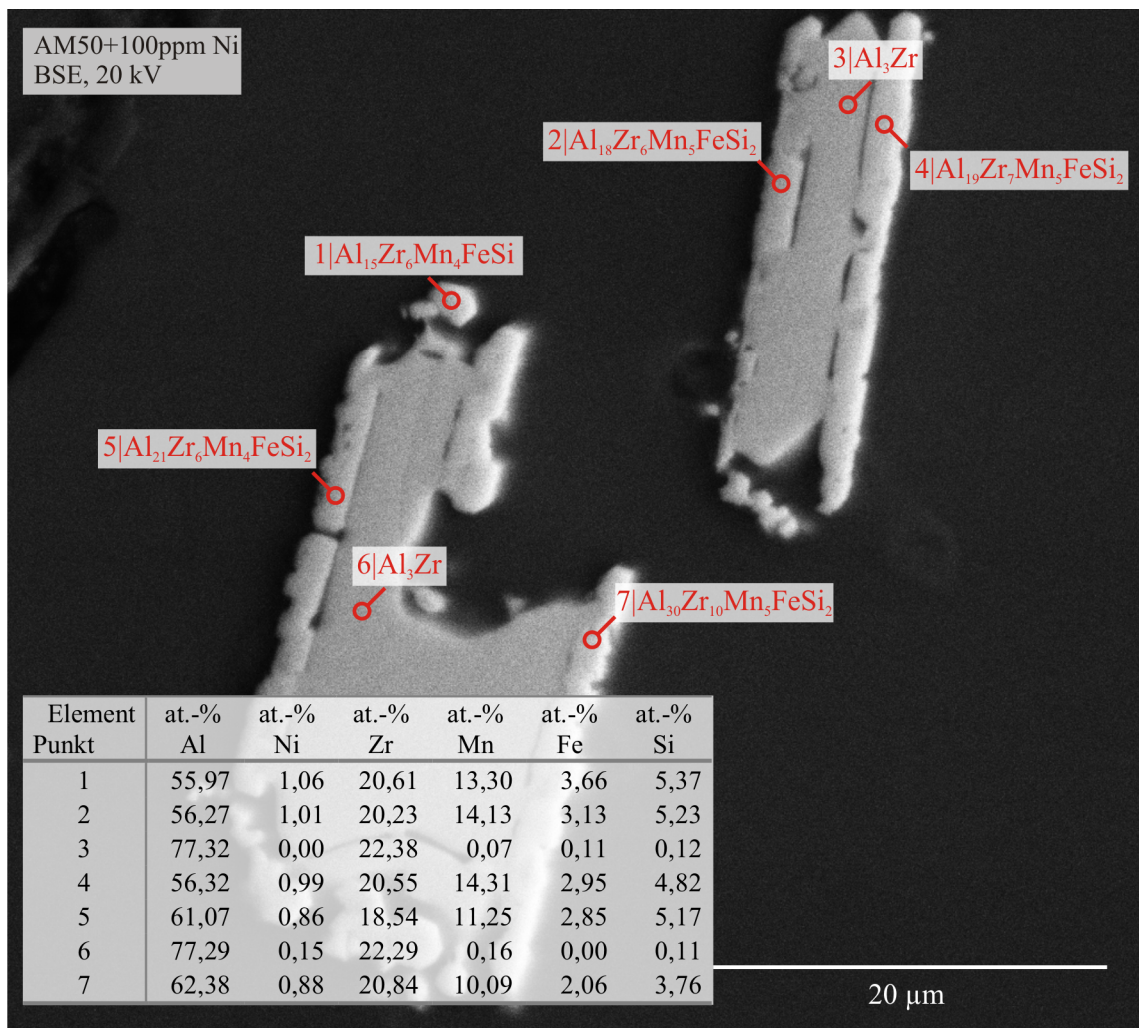


Abbildung 4-30 REM-Aufnahme des Schlamms einer AM50-Probe, die mit 100 ppm Nickel verunreinigt und anschließend mit AlZr10 raffiniert wurde (REM, BSE)

Die intermetallischen Phasen der Legierung AM50 bestehen aus großen, homogenen Al_3Zr -Partikeln, die an ihrem Rand in nicht näher bestimmbar Phasen die übrigen Legierungselemente und Verunreinigungen „einsammeln“ (Abbildung 4-30). Bei den umgebenden Phasen könnte es sich um Al-Mn-Zr-Phasen handeln, die Eisen und Silizium lösen. Leider sind über dieses System nur wenige Informationen verfügbar^[57] und die hier gefundene Zusammensetzung passt zu keiner bekannten ternären Phase. Die Al_3Zr -Phasen zeigen die gleiche Struktur wie die der zugehörigen MgAl 6-Reihe (Bereich 3, Abbildung 4-22, S. 52). Das Nickel wird ebenfalls durch die umgebenden „Sammelphasen“ gebunden und so korrosionsunschädlich gemacht.

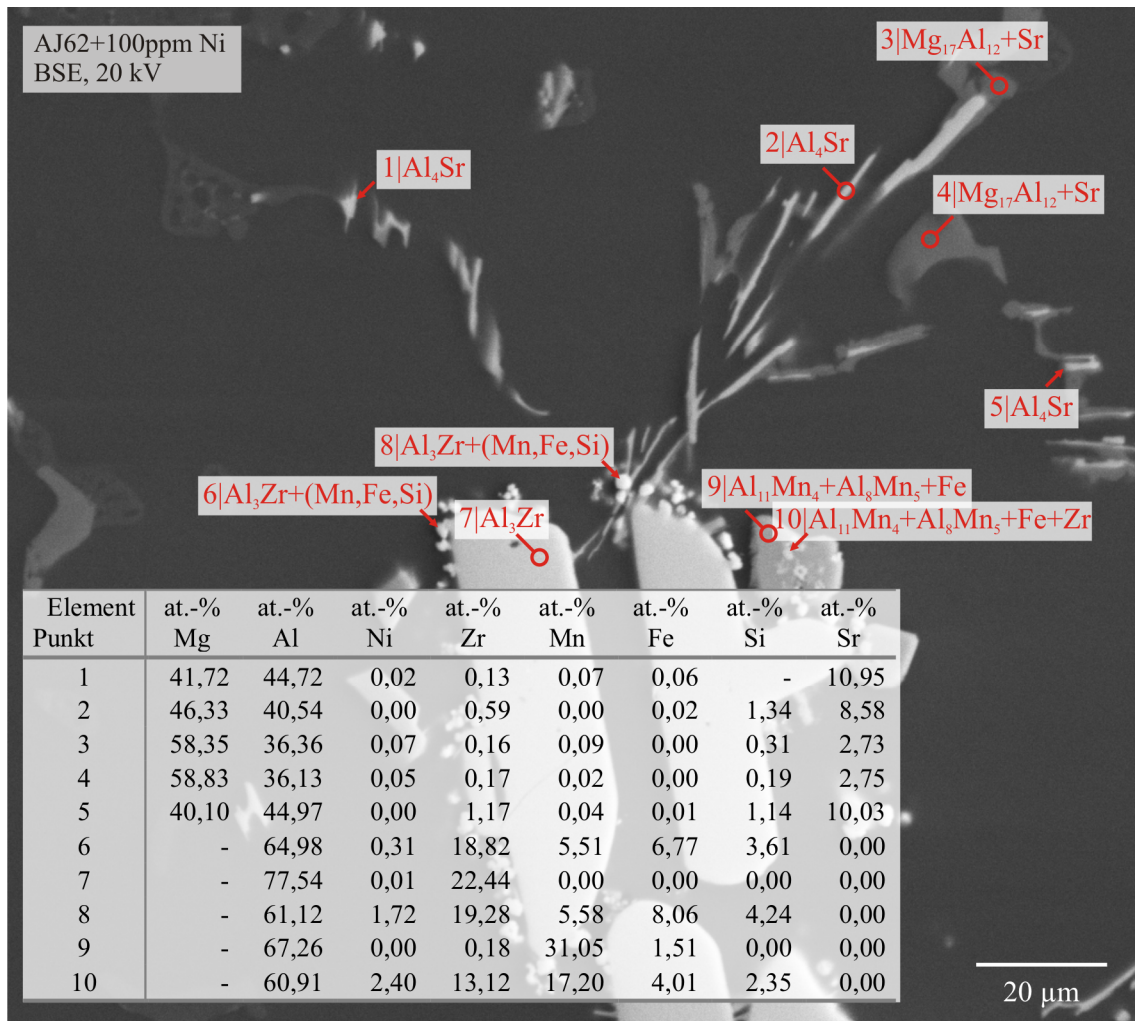


Abbildung 4-31 REM-Aufnahme des Schlammes einer AJ62-Probe, die mit 100 ppm Nickel verunreinigt und anschließend mit AlZr10 raffiniert wurde (REM, BSE)

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei der Legierung AJ62 (Abbildung 4-31). Die intermetallischen Phasen ähneln stark denen der Legierung AM50 und der Proben aus Bereich 3 der MgAl 6-Reihe (Abbildung 4-22, S. 52). Hier fallen die „Sammelphasen“ etwas kleiner aus. Es scheint sich allerdings um Al₃Zr zu handeln, was Mangan, Eisen, Silizium und geringe Mengen Zink (hier nicht explizit aufgeführt) gelöst hat. Typisch für diese Legierung sind die Al₄Sr-Phasen, die aus der β -Phase Mg₁₇Al₁₂ ausgeschieden werden.^[24] Eine weitere Besonderheit dieser Legierung ist auch, dass sie nicht mit dem bariumhaltigen Raffinationssalz behandelt werden kann, da es das Strontium entfernen würde.^[18] Entsprechend wurde diese Schmelze nicht mit Raffinationssalz behandelt, da eigene Versuche ergeben haben (NiZrAl_124-3hoS und 124-3hmS, s. Tabelle A-6 und Tabelle A-13 im Anhang), dass eine Raffinationszeit von vier Stunden ein ähnlich gutes Sedimentationsergebnis wie unter Zuhilfenahme von Raffinationssalz ergibt.

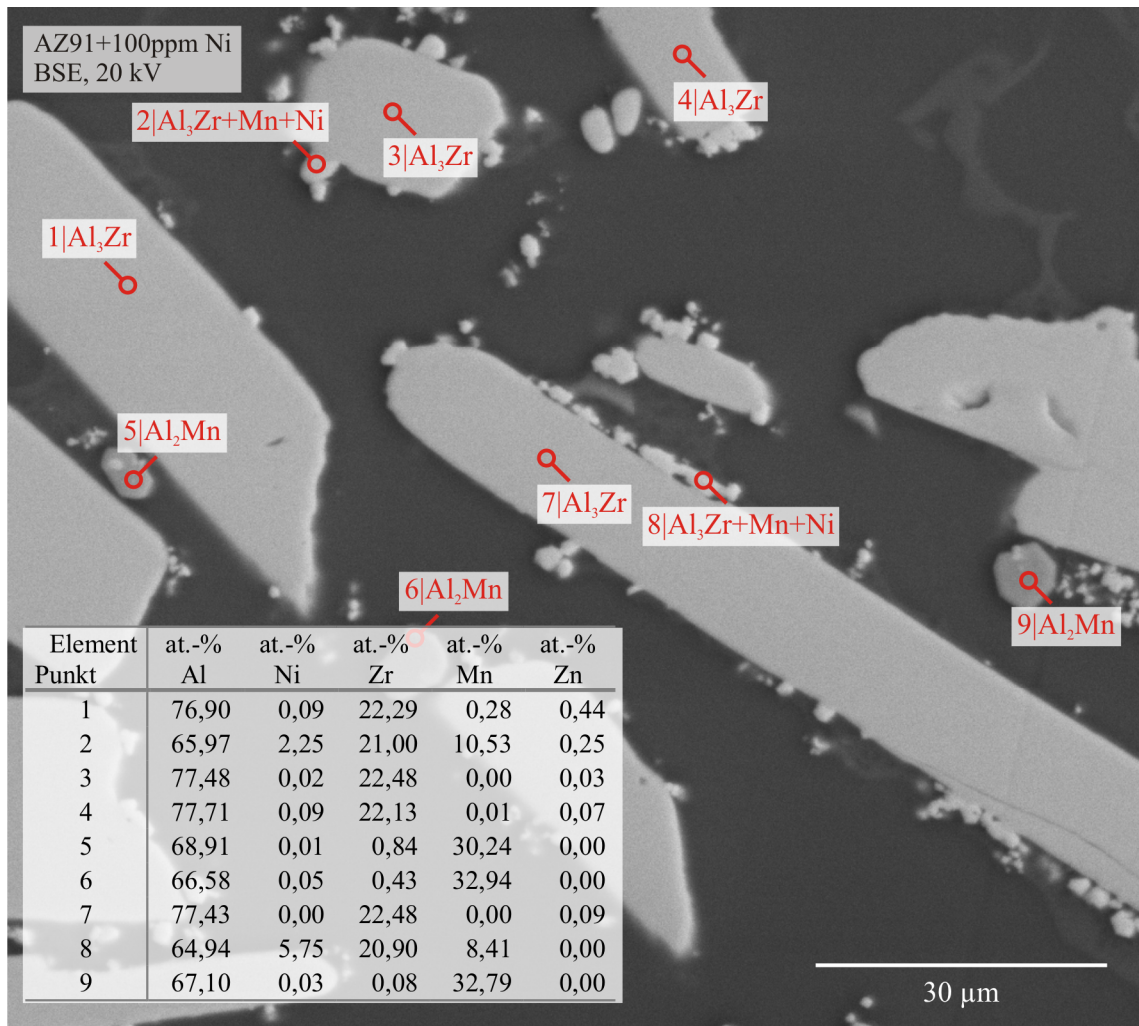


Abbildung 4-32 REM-Aufnahme des Schlamms einer AZ91-Probe, die mit 100 ppm Nickel verunreinigt und anschließend mit AlZr10 raffiniert wurde (REM, BSE)

Die Legierung AZ91 bildet ebenfalls große Al_3Zr -Phasen, die denen aus AJ62 sehr ähnlich sehen (Abbildung 4-32). Auch die außen angelagerten „Sammelphasen“ erscheinen ähnlich. Es handelt sich wie auch bei AJ62 um Al_3Zr , was Mangan, Nickel und geringe Mengen Zink gelöst hat. Die Al_2Mn -Phase (Punkte 5, 6, 9) wurde auch von Ditze und Scharf gefunden^[18]; sie ist jedoch nicht Teil des Al-Mn-Zweistoffsystems^[101].

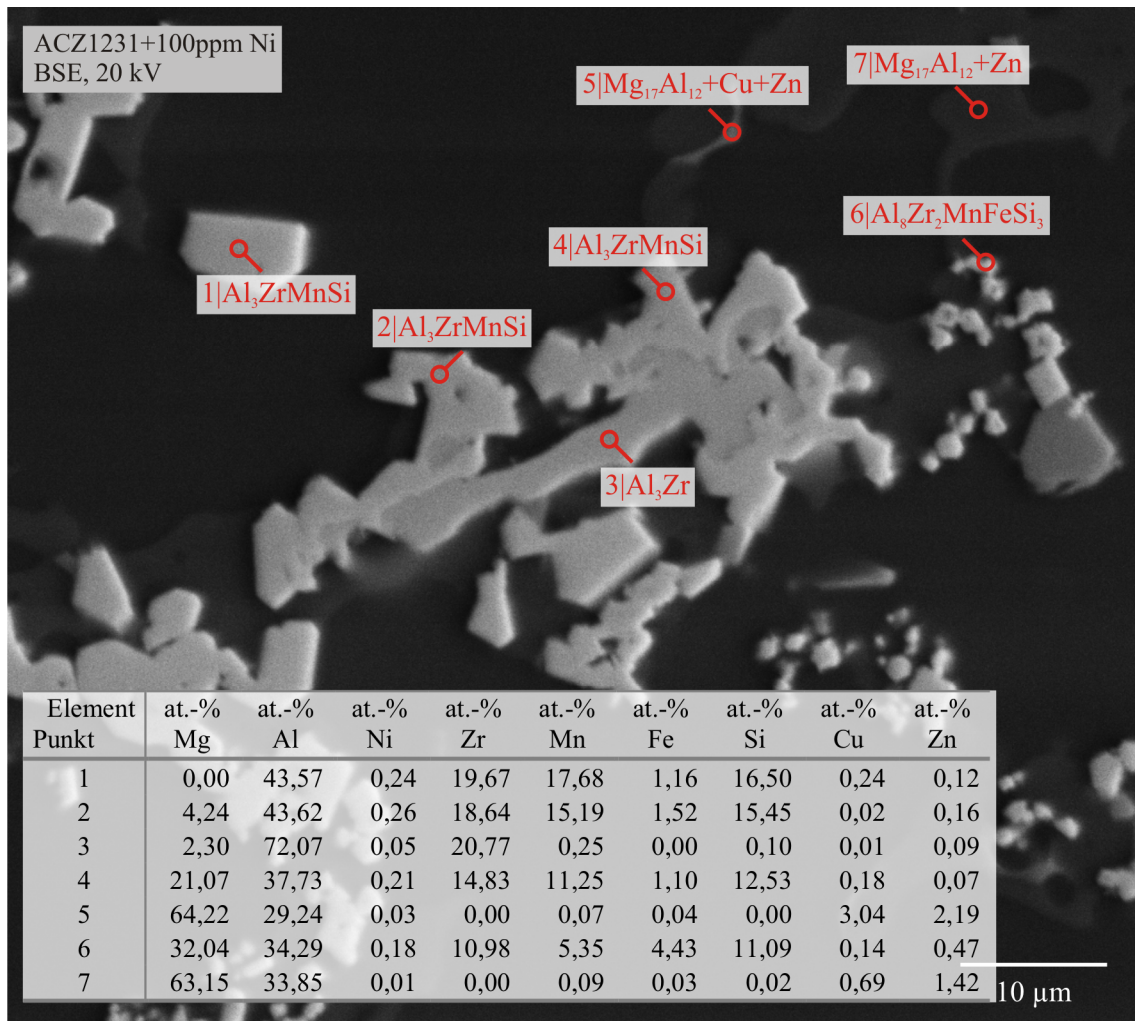


Abbildung 4-33 REM-Aufnahme des Schlamms einer AZC1231-Probe, die mit 100 ppm Nickel verunreinigt und anschließend mit AlZr10 raffiniert wurde (REM, BSE)

Die intermetallischen Phasen der Magnesium-Sekundärlegierung AZC1231 sind in Abbildung 4-33 abgebildet. Hier findet sich ebenfalls eine zentrale Al_3Zr -Phase, die von weiteren Al_3Zr -Partikeln umgeben ist, welche zusätzlich Mangan und Silizium gelöst haben. Das in der Legierung enthaltene Kupfer wird, wie von Blawert et al.^[21] und Scharf et al.^[39] beschrieben, in der $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ -Phase gemeinsam mit dem Zink gebunden (Punkt 5) und korrosionsunschädlich gemacht.

Zur besseren Veranschaulichung des Aufbaus der intermetallischen Phasen wurde beispielhaft für die AZC1231-Legierung ein Elementverteilungsbild im REM aufgenommen. Dabei wurde die Menge der einzelnen Elemente aus Abbildung 4-33 in Form von Intensitäten dargestellt: je größer der Gehalt des Elements, desto heller der Messpunkt. Für diesen Ausschnitt der Probe wurde eine Anzahl von 256x256 Messpunkten (punktweise EDX-Analysen) ausgewählt.

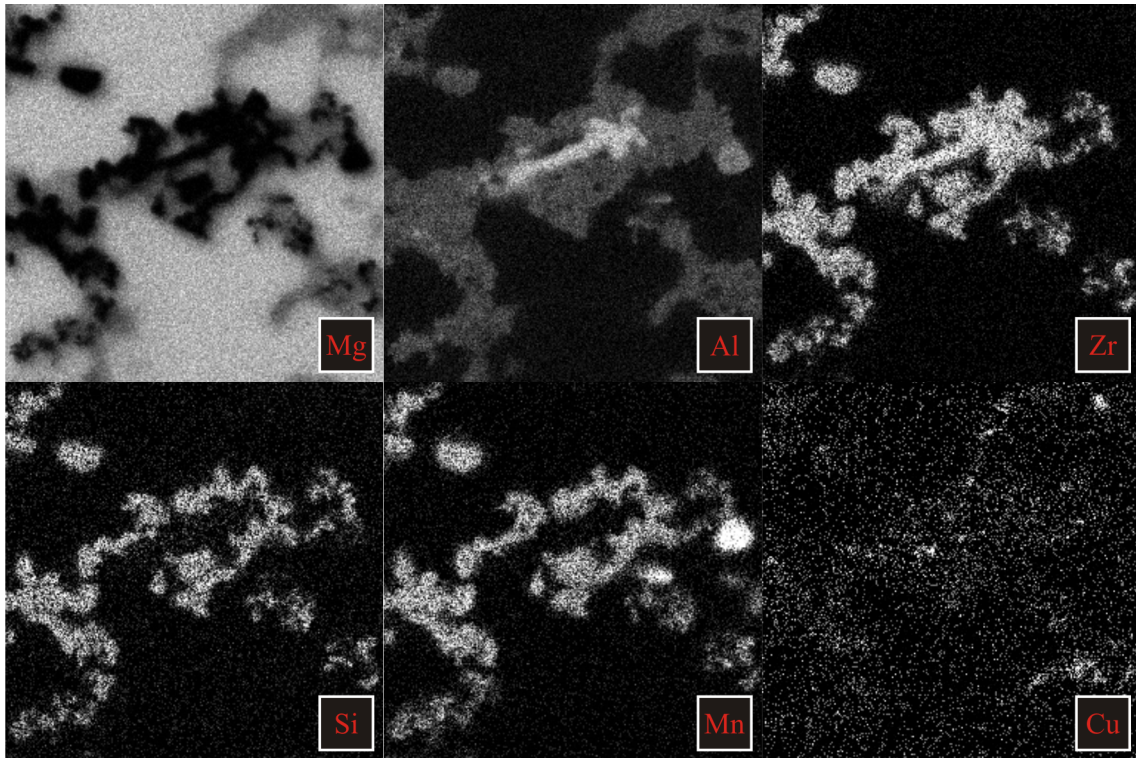


Abbildung 4-34 Elementverteilungsbild (Mg-Al-Zr-Si-Mn-Cu) der AZC1231-Legierung (EDX, REM)

In diesen Bildern wird deutlich, dass Magnesium die Matrix bildet und ausschließlich an der $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase beteiligt ist. Aluminium ist hier nur in den Phasen und kaum in der Matrix zu finden. Zirkon beteiligt sich an allen intermetallischen Phasen ausgenommen $Mg_{17}Al_{12}$. Silizium und Mangan reichern sich hauptsächlich in den „Sammelphasen“ an, wohingegen Kupfer ausschließlich in der $Mg_{17}Al_{12}$ -Phase anzutreffen ist. Hier wird folglich noch einmal bestätigt, dass keine Magnesiumlöslichkeit in den Gleichgewichtsphasen (außer $Mg_{17}Al_{12}$) besteht.

Die intermetallischen Phasen, die im Schlamm der technischen Legierungen gefunden wurden, enthielten nur sehr wenig Nickel. Aufgrund der thermodynamischen Gleichgewichtslage konnte nur sehr wenig Nickel entfernt werden; eine Entfernung unter etwa 100 ppm ist nicht möglich. Trotzdem zeigte eine nachträgliche Untersuchung der zum Schlamm der AZ1231-Probe gehörigen erstarrten Schmelze, dass das Nickel auch dort zuverlässig in den nicht aussedimentierten intermetallischen Phasen in der Matrix abgebunden werden konnte (vgl. Abbildung A-1 im Anhang). So wird die Nickel-induzierte Korrosion gehemmt, obwohl dieser Störstoff nicht entfernt werden konnte und weiterhin in der Legierung vorliegt.

5 Fazit und Ausblick

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit lässt sich in den folgenden Punkten zusammenfassen:

- Die Untersuchung intermetallischer Al-Ni-Zr-Phasen in Magnesiumschmelzen und die Übertragbarkeit auf aluminiumhaltige Magnesiumlegierungen wie AS31 (3 mass.-% Al, 1 mass.-% Si), AM50 (5 mass.-% Al, 0,5 mass.-% Mn), AJ62 (6 mass.-% Al, 2 mass.-% Sr) und AZ91 (9 mass.-% Al, 1 mass.-% Zn) sowie die Sekundärlegierung AZC1231 (12 mass.-% Al, 3 mass.-% Zn, bis 1 mass.-% Cu) durch künstliche Verunreinigung der Schmelzen mit Nickel und die Zugabe von Aluminium und Zirkon,
- die Bestimmung der Ni/Zr-Löslichkeitsisothermen im Gleichgewicht mit intermetallischen Phasen im System Mg-Al-Ni-Zr bei 720 °C für konstante Aluminiumgehalte von 1/3/6/9 und 12 mass.-%,
- die Berechnung thermodynamischer Größen wie Gleichgewichtskonstanten und Wechselwirkungsparameter für das System Mg-Al-Ni-Zr bei konstanter Temperatur mithilfe des im Vorgängerprojekt^[43, 62, 63] verwendeten thermodynamischen Ansatzes (Unified Interaction Parameter Formalism),
- die metallographische Identifikation der Gleichgewichtsphasen zur genaueren Bestimmung der Reinigung von aluminiumhaltigen Magnesiumschmelzen von Nickel.

Es konnten alle definierten Ziele erreicht werden.

Zu Beginn seien hier noch einmal die ermittelten experimentellen und rechnerischen Gleichgewichtsdaten aller untersuchten Systeme in Abbildung 5-1 zusammengefasst (Angaben in Massenprozent, Regressionsgeradengleichungen als Molenbrüche).

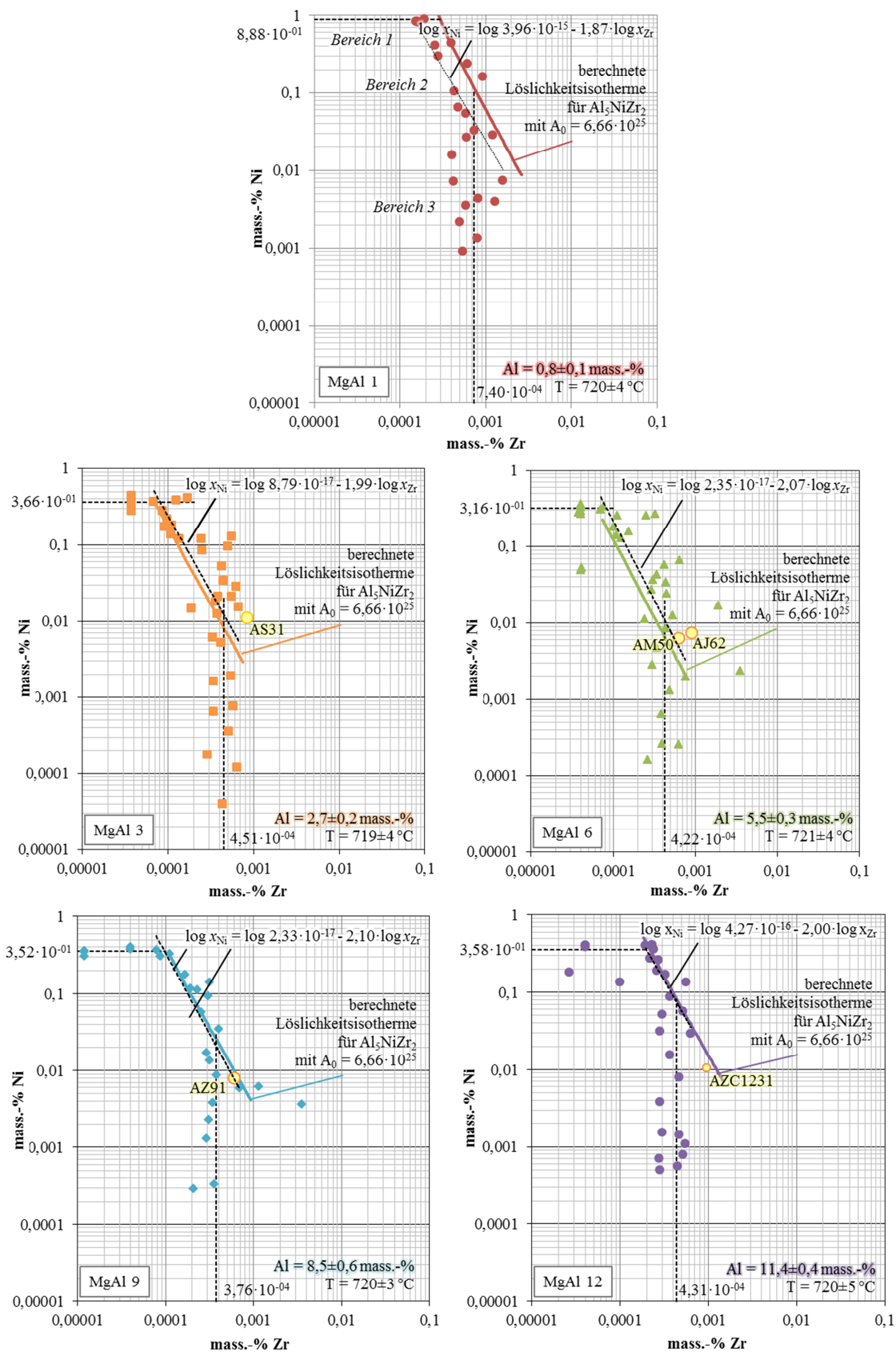


Abbildung 5-1 Die experimentell und rechnerisch ermittelten Gleichgewichtsdaten aller untersuchten Systeme (Angaben in Massenprozent, Regressionsgeradengleichungen als Molenbrüche)

Die maximale Nickellöslichkeit (Bereich 1 in Abbildung 5-1) beträgt in den Systemen mit 3-12 mass.-% Aluminium etwa 0,4 mass.-% (MgAl 6 liegt mit 0,3 mass.-% etwas niedriger, MgAl 1 mit 0,8 mass.-% etwas höher). Sie passt sehr gut zu den Ergebnissen von Tathgar^[33], auch wenn hier eine stärker sinkende Nickellöslichkeit mit steigendem Aluminiumgehalt zu erwarten gewesen wäre. Die maximale Zirkonlöslichkeit (Bereich 3 in Abbildung 5-1) liegt bei den Systemen MgAl 3-12 bei etwa 4 ppm, bei MgAl 1 bei etwa 7 ppm. Dies sind deutlich niedrigere Werte als bei den Voruntersuchungen im System Mg-Ni-Zr. Dort werden 6300 ppm erreicht. Im Bereich der gegenseitigen Abhängigkeit von Nickel und Zirkon (Bereich 2 in Abbildung 5-1) konnten aus den Gleichgewichtsdaten Regressionslinien gebildet werden, die durch ihre Steigung auf das Ni/Zr-Verhältnis der dort mit der Schmelze im Gleichgewicht stehenden Phase Al_5NiZr_2 schließen ließen.

Es wurde im Bereich konstanter Nickelgehalte das Randphasengemisch $\text{Al}_3\text{Ni} + \text{Al}_3\text{Ni}_2$ (als Al_2Ni bezeichnet) in den Tiegelschlämmen der Versuchslegierungen gefunden und im REM identifiziert. Im Bereich der gegenseitigen Abhängigkeit von Nickel und Zirkon handelte es sich die ternäre Phase Al_5NiZr_2 . Bei konstanten Zirkongehalten bildete sich Al_3Zr .

Mit dem Unified Interaction Parameter Formalism konnten die Löslichkeitsisothermen für die Phase Al_5NiZr_2 für die einzelnen untersuchten Systeme iterativ bestimmt werden. Durch eine Extrapolation der so gefundenen A_0 -Konstanten ergab sich ein universales A_0 , mit dem sich eine Kurvenschar aller Löslichkeitsisothermen bilden ließ, aus der die Wechselwirkungsparameter der Komponenten Aluminium, Nickel und Zirkon und die Gleichgewichtskonstante der Phase Al_5NiZr_2 für alle Aluminiumgehalte bestimmen ließen.

Die Wechselwirkungsparameter für das System Mg-Al-Ni-Zr lauten für die Löslichkeitsisotherme der intermetallischen Phase Al_5NiZr_2 bei 720 °C für alle Aluminiumgehalte $\epsilon_{\text{NiNi}} = 7,3$; $\epsilon_{\text{NiZr}} = -38$; $\epsilon_{\text{NiAl}} = -0,075$; $\epsilon_{\text{ZrAl}} = -70$; $\epsilon_{\text{AlAl}} = -0,03$; $\epsilon_{\text{NiNiZr}} = 35$ und $\epsilon_{\text{ZrAlAl}} = 80$. Das zugehörige universale A_0 ist $6,66 \cdot 10^{25}$, was eine Gleichgewichtskonstante von $K = 2,420 \cdot 10^{24}$ ergibt. Die Parameter ϵ_{ZrZr} , ϵ_{NiNiNi} , ϵ_{NiNiAl} , ϵ_{NiZrZr} , ϵ_{ZrZrZr} , ϵ_{ZrZrAl} , ϵ_{NiAlAl} , ϵ_{AlAlAl} und ϵ_{NiZrAl} wurden hier zu Null gesetzt, da sie keinen Einfluss auf den Verlauf der Kurven zeigten und somit nicht bestimmt werden konnten.

Die Ergebnisse der Untersuchungen dieser Arbeit zeigten außerdem, dass die in einer vorherigen Veröffentlichung^[102] angenommene Raffinationszeit von 15 min nicht ausreicht, um ein Gleichgewicht zwischen intermetallischen Phasen und Schmelze zu erreichen. Für die ausreichende Sedimentation der intermetallischen Phasen sind nach den vorliegenden Erkenntnissen vier Stunden nötig.

Abschließend ist eine Nickelentfernung durch Zirkon und Aluminium bis zu einem Gehalt von etwa 100 ppm erreicht worden. Dies ist zwar eine Steigerung im Vergleich zum alleinigen Einsatz von Zirkon (in den Voruntersuchungen^[43, 62, 63] wurden 840 ppm erreicht), allerdings reicht dieser

Gehalt noch nicht an die High-Purity-Qualität (10 ppm Ni) von Magnesiumlegierungen heran. Eine praktische Überprüfung dieser Methode an ausgewählten technischen Legierungen (AS31, AM50, AJ62, AZ91, AZC1231) ergab, dass durch die Zugabe einer Al-Zr-Vorlegierung zu den mit Nickel verunreinigten Legierungen das Nickel bis auf 100 ppm entfernt werden konnte (vgl. Abbildung 5-1). Das in der Schmelze verbleibende Nickel wurde zuverlässig in den verbleibenden intermetallischen Phasen abgebunden, so dass die Korrosionsanfälligkeit des Magnesiums weiterhin gehemmt wird.

Aus den Untersuchungen in dieser Arbeit ergeben sich neue Forschungsmöglichkeiten: Eine Versuchsreihe höherer Nickelgehalte bzw. mehr Datenpunkte zu den vorliegenden Legierungsreihen sollten angefertigt werden, um weitere Wirkungsparameter ergänzen bzw. die hier gefundenen optimieren zu können. Außerdem kann überprüft werden, inwieweit sich bei Verwendung eines Stahltiegels die Eisenlöslichkeit im Magnesium auf die Phasenbildung auswirkt. Des Weiteren muss der Homogenitäts- und Existenzbereich der Phase Al_5NiZr_2 untersucht werden. Ähnliches gilt für die gefundene Phasenmischung aus Al_3Ni und Al_3Ni_2 , die hier mit Al_2Ni bezeichnet wurde und als selbständige Phase nicht existiert. Des Weiteren kann überprüft werden, inwieweit die Nickelentfernung auf 10 ppm von Foerster^[46] mit den vorliegenden Untersuchungen zusammenhängt und ob es sich dort überhaupt um ein thermodynamisches Gleichgewicht handelt.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Davy H (1808) *Electro-Chemical Researches, on the Decomposition of the Earths; With Observations on the Metals Obtained from the Alkaline Earths, and on the Amalgam Procured from Ammonia*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London 98: 333–370.
- [2] Friedrich H E, Mordike B L (Hrsg.) (2006) *Magnesium Technology*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- [3] Siebel G (1948) *Über die Weiterentwicklung von Magnesiumlegierungen*. Z. Metallkd. 39: 97–105.
- [4] Siebel G (1950) *Zur Entwicklung der Leichtmetalltechnik in Deutschland. A. Beck zum Gedächtnis*. Chem. Ing. Techn. 22: 33–34.
- [5] Siebel G (1952) *Die technischen Magnesiumlegierungen und die magnesiumhaltigen Aluminiumlegierungen*. Z. Metallkd. 43: 238–244.
- [6] Amundsen K, Aune T K, et al. . (2003) *Magnesium*. In: Elvers B (Hrsg.) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [7] U.S. Geological Survey (2013) *Magnesium Metal*. Mineral commodity Summaries 2013: 98–99.
- [8] Haynes W M (Hrsg.) (2012) *CRC Handbook of chemistry and physics on DVD*, 92. Aufl. CRC Press, Boca Raton, FL [u.a.].
- [9] Zuliani D J, Reeson D (2012). *Making Magnesium a More Cost and Environmentally Competitive Option*. In: Poole W J, Kainer K U (Hrsg.) 9th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications: Conference Proceedings. Innovation and Progress Through Research and Technology, Vancouver, Canada, S. 21–30.
- [10] Evans J W (2007) *The evolution of technology for light metals over the last 50 years: Al, Mg, and Li*. JOM 59: 30–38.
- [11] Process Research ORTECH Inc. (2012) *Lowering of CO₂ Emission for Magnesium Production by Gossan-Zuliani Process*, Mississauga, Ontario, USA.
- [12] Zuliani D J, Reeson D (2012) *Developments in the Zuliani Process for Gossan Resources' Magnesium Project*, San Francisco, CA (USA).
- [13] European Commission (2011) *Communication from the commission to the European parliament, the council, the European economic and social committee and the committee of the regions: Tackling the challenges in commodity markets and on raw materials*, Brüssel.
- [14] Froes F H, Eliezer D, Aghion E (1998) *The science, technology, and applications of magnesium*. JOM 50: 30–34.
- [15] Luo A A (2002) *Magnesium: Current and potential automotive applications*. JOM 54: 42–48.
- [16] Abdellatif A (2006). *Mintek Thermal Magnesium Process (MTMP): Theoretical and Operational Aspects*. In: Jones R T (Hrsg.) Southern African Pyrometallurgy 2006 International Conference. [Johannesburg, 5-8 March 2006]. South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, S. 329–342.
- [17] Abdellatif A (2006). *Refining Testwork on Crude Magnesium Produced in the Mintek Thermal Magnesium Process*. In: Jones R T (Hrsg.) Southern African Pyrometallurgy 2006 International Conference. [Johannesburg, 5-8 March 2006]. South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, S. 343–356.
- [18] Ditze A, Scharf C (2008) *Recycling of Magnesium*, 1. Aufl. Papierflieger Verl. Clausthal-Zellerfeld.
- [19] Westengen H (2006). *Recycling*. In: Friedrich H E, Mordike B L (Hrsg.) *Magnesium Technology*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, S. 633–664.
- [20] Blawert C, Ditze A, et al. (2012) *Magnesiumlegierung* EP 1917374 B1.
- [21] Blawert C, Kainer K U, et al. (2009) *Duktile Magnesiumlegierung* EP 2116622 A1.
- [22] Kawabata H, Nishino N, et al. (2010) *Recycled magnesium alloy, process for producing the same, and magnesium alloy* WO2010146804 A1.

- [23] Tathgar H S, Bakke P, Engh T A (2000). *Impurities in Magnesium and Magnesium Based Alloys and their Removal*. In: Kainer K U (Hrsg.) *Magnesium Alloys and their Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, S. 767–779.
- [24] Fechner D, Blawert C, et al. (2013) *Development of a Magnesium Secondary Alloy System for Mixed Magnesium Post-Consumer Scrap*. Mater Sci Eng.
- [25] Kretz R, Baumgartner I, Kretz B (2011) *Magnesium-Recycling per Destillation – überflüssig? Eine Machbarkeitsstudie*. Berg- Huettenmaenn. Monatsh. 156: 242–248.
- [26] Lam R K F, Marx D R. (1997) *Vacuum distillation apparatus for producing ultra high purity material* US 5698158 A.
- [27] Faure P. (1995) *Process for the recovery of magnesium from magnesium alloys waste* US 5476529 A.
- [28] Hanko G, Lochbichler C, et al. (2004). *Techniques for Recycling of Magnesium Scrap*. In: Kainer K U (Hrsg.) *Magnesium. Proceedings of the 6th International Conference Magnesium Alloys and their Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, S. 988–994.
- [29] Nayeb-Hashemi A A, Clark J B (1984) *The Cu-Mg (Copper-Magnesium) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams 5: 36–43.
- [30] Okamoto H (2007) *Mg-Ni (Magnesium-Nickel)*. J Phs Eqil and Diff 28: 303.
- [31] Hiraki T, Takeda O, et al. (2011) *Thermodynamic criteria for the removal of impurities from end-of-life magnesium alloys by evaporation and flux treatment*. Sci. Technol. Adv. Mater. 12: 1–10.
- [32] Emley E F (1966) *Principles of magnesium technology*, 1. Aufl. Pergamon Press, Oxford.
- [33] Tathgar H S (2001) *Solubility of nickel in Mg-Al, Mg-Al-Fe, and Mg-Al-Mn systems*, Trondheim, Norway, Dissertation.
- [34] Green W G, Hillis J E. (1990) *Process for producing high purity magnesium* EP0387337 A4.
- [35] Aune T K, Gjestland H, et al. . (2003) *Magnesium Alloys*. In: Elvers B (Hrsg.) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, S. 27–40.
- [36] Hillis J E, Green W G. (1988) *Method for removing iron contamination from magnesium* US 4773930 (A).
- [37] Holdeman G E. (1942) *Removing Iron from Magnesium* US2304093 A.
- [38] Charriere J-M, Desbrest J, Mena A. (1983) *Process for eliminating metallic impurities from magnesium by injecting a halogenated derivative or boron* US4417920 A.
- [39] Scharf C, Ditze A, et al. (2005) *Corrosion of AZ 91 Secondary Magnesium Alloy*. Adv. Eng. Mater. 7: 1134–1142.
- [40] Hanko G, Macher G (2003). *Technologies for Efficient Mg-Scrap Recycling*. In: Kaplan H I (Hrsg.) *Magnesium Technology 2003*. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), Warrendale, Pa, S. 29–32.
- [41] Predel B (1997). *Mg-Zr (Magnesium-Zirconium)*. In: Madelung O (Hrsg.) *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Li-Mg - Nd-Zr*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- [42] Okamoto H (1993) *Al-Zr (Aluminum-Zirconium)*. J. Phase Equilib. 14: 259–260.
- [43] Ditze A, Scharf C (2012). *Removal Of Nickel From Magnesium Melts By Precipitation With Zirconium*. In: Poole W J, Kainer K U (Hrsg.) *9th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications: Conference Proceedings. Innovation and Progress Through Research and Technology*, Vancouver, Canada, S. 889–894.
- [44] Bochvar N R, Bulanov M V (2005). *Al-Mg-Zr (Aluminium-Magnesium-Zirconium)*. In: Effenberg G, Ilyenko S (Hrsg.) *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Light Metal Systems. Part 3*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, S. 210–214.
- [45] Recherches Études Production. (1964) *Procédé pour l'affinage du magnésium* FR1353011 (A).
- [46] Foerster G S. (1975) *Removal of nickel from molten magnesium metal* US 3869281.

- [47] Hort N, Huang Y, Kainer K U (2006) *Intermetallics in Magnesium Alloys*. Adv. Eng. Mater. 8: 235–240.
- [48] Unsworth W, Emley E F. (1955) *Method of producing magnesium and magnesium alloys* US2716603.
- [49] Inoue M, Iwai M, et al. (1998). *A New Recycling Process for Thin Walled AZ91D Magnesium alloy Die-Castings with Paint Finishing*. In: Mordike B L, Kainer K U (Hrsg.) *Magnesium alloys and their applications*. Werkstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt am Main, S. 697–702.
- [50] Rhamdhani M A, Grandfield J F, et al. (2013). *Management of Impurities in Cast House with Particular Reference to Ni and V*. In: Sadler B A (Hrsg.) *Light Metals 2013*. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, S. 33–38.
- [51] Rhamdhani M A, Dewan M, et al. (2012). *Study of Ni-Impurity Removal from Al Melt*. In: Suarez C E (Hrsg.) *Light Metals 2012. Cast Shop for Aluminum Production: Dross and Melt Quality Control*. Wiley-VCH, Hoboken, NJ, USA, S. 1091–1097.
- [52] Schubert K, Raman A, Rossteutscher W (1964) *Einige Strukturdaten metallischer Phasen (10)*. Die Naturwissenschaften 51: 506–507.
- [53] Raman A, Schubert K (1965) *Über den Aufbau einiger zu $TiAl_3$ verwandter Legierungsreihen. III. Untersuchungen in einigen T-Ni-Al- und T-Cu-Al-Systemen*. Z. Metallkd. 56: 99–104.
- [54] Ghosh G (2005). *Al-Ni-Zr (Aluminium-Nickel-Zirkonium)*. In: Effenberg G, Ilyenko S (Hrsg.) *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Light Metal Systems. Part 3*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, S. 451–463.
- [55] Singleton M, Murray J L, Nash P (1986). *Al-Ni (Aluminum-Nickel)*. In: Massalski T B, Murray J L, Bennett L H, Baker H (Hrsg.) *Binary alloy phase diagrams*, 2. Aufl. ASM International, Materials Park, Ohio, S. 142.
- [56] Kirkpatrick M, Larsen W (1962) *Phase Relationships in the Nickel-Zirconium and Nickel-Hafnium Alloy Systems*. Trans. Am. Soc. Metals 54: 580–590.
- [57] Kumar K S (1990) *Ternary intermetallics in aluminiumrefractory metal-X systems ($X = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$)*. int. mat. rev. 35: 293–328.
- [58] Desch P B, Schwarz R B, Nash P (1991) *Formation of metastable L12 phases in Al_3Zr and $Al_{12.5\%X-25\%Zr}$ ($X \equiv Li, Cr, Fe, Ni, Cu$)*. J. Less-Common Met. 168: 69–80.
- [59] Inoue A, Zhang T, Masumoto T (1990) *Zr-Al-Ni Amorphous Alloys with High Glass Transition Temperature and Significant Supercooled Liquid Region*. Mater T JIM 31: 177–183.
- [60] Zhao S Z, Li J H, Liu B X (2013) *Chemical and topological short-range orders in the ternary Ni–Zr–Al metallic glasses studied by Monte Carlo simulations*. J. Phys.: Condens. Matter 25: 95005.
- [61] Moon K I, Chang K Y, Lee K S (2000) *The effect of ternary addition on the formation and the thermal stability of L12 Al_3Zr alloy with nanocrystalline structure by mechanical alloying*. J. Alloys Compd. 312: 273–283.
- [62] Ditze A (2010) *DFG-Projekt (Di 492/10-1): Untersuchung thermodynamischer Grundlagen zum Verhalten von Nickel und Zirkon in Magnesiumlegierungen: Abschlussbericht*.
- [63] Ditze A, Scharf C (2013) *Interaction between Nickel and Zirconium in Liquid Magnesium*. World of Metallurgy – Erzmetall 66: 168–174.
- [64] Schneider A, Stendel J (1960) *Ausfällung intermetallischer Phasen aus einem flüssigen Lösungsmetall*. Z. Anorg. Allg. Chem. 303: 227–246.
- [65] Wagner C (1952) *Thermodynamics of alloys*. Addison-Wesley Press, Cambridge.
- [66] Darken L S (1967) *Thermodynamics of binary metallic solutions*. Trans. Met. Soc. AIME 239: 80–89.
- [67] Darken L S (1967) *Thermodynamics of ternary metallic solutions*. Trans. Met. Soc. AIME 239: 90–96.
- [68] Bale C W, Pelton A D (1990) *The unified interaction parameter formalism: Thermodynamic consistency and applications*. Metall. Trans. A 21: 1997–2002.

- [69] Pelton A D (1997) *The polynomial representation of thermodynamic properties in dilute solutions*. Metall. Trans. B 28: 869–876.
- [70] Pelton A D, Bale C W (1986) *A modified interaction parameter formalism for non-dilute solutions*. Metall. Trans. A 17: 1211–1215.
- [71] Ghosh D (2010) *A Derivation of a Quadratic Activity Coefficient vs Composition Relationship in a Quaternary System, A-B-C-D*. Metall. Mater. Trans. B 41: 1274–1283.
- [72] Lehmann J, Jung I-H (2014). *Thermodynamics*. In: Seetharaman S (Hrsg.) *Treatise on Process Metallurgy*. Elsevier, S. 588–641.
- [73] Malakhov D V (2013) *On attempts to make the interaction parameter formalism thermodynamically consistent*. Calphad 41: 16–19.
- [74] Lupis C H P (1965) *Generalized interaction coefficients*, Massachusetts, thesis.
- [75] Kaptay G (2012) *On the Tendency of Solutions to Tend Toward Ideal Solutions at High Temperatures*. Metall. Mater. Trans. A 43: 531–543.
- [76] Rheinkalk HDW (2006) *Emgesal Flux: Melting and Refining Agent for Light Metals*, Herzberg-Scharzfeld.
- [77] Aarstad K, Tranell G, et al. (2003). *Various Techniques to Study the Surface of Magnesium Protected by SF₆*. In: Kaplan H I (Hrsg.) *Magnesium Technology 2003*. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), Warrendale, Pa, S. 5–10.
- [78] Aarstad K (2004) *Protective films on molten magnesium*, Dissertation.
- [79] Lide D R (2005) *CRC handbook of chemistry and physics*, 85. ed. CRC Press, Boca Raton.
- [80] Qian M, StJohn D H, Frost M T (2003) *Zirconium alloying and grain refinement of magnesium alloys*, San Diego, California, USA.
- [81] Qian M, Hildebrand Z C G, StJohn D H (2009) *The Loss of Dissolved Zirconium in Zirconium-Refined Magnesium Alloys after Remelting*. Metall and Mat Trans A 40: 2470–2479.
- [82] Davis B, O'Reilly K (2004). *Electron Probe Micro Analysis of Sedimented Zirconium Particles in Magnesium*. In: Kainer K U (Hrsg.) *Magnesium. Proceedings of the 6th International Conference Magnesium Alloys and their Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, S. 242–247.
- [83] Ichikawa R (1959) *Al, Fe, Mn and Si as Impurities in Mg-Zr Alloys. I. Solubility of Zr in Molten Mg*. Nippon Kinzoku Gakkaishi 23: 189–191.
- [84] Okamoto H (1993) *Al-Ni (aluminum-nickel)*. JPE 14: 257–259.
- [85] Scientific Group Thermodata Europe (2002). *Al-Ni*. In: Scientific Group Thermodata Europe (Hrsg.) *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Binary Systems. Part 1 _ Elements and Binary Systems from Ag-Al to Au-Tl*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, S. 182–187.
- [86] Fuß V (1934) *Metallographie des Aluminiums und seiner Legierungen*. Springer-Verlag, Berlin.
- [87] Gwyer A G C (1908) *Über die Legierungen des Aluminiums mit Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Blei und Cadmium*. Z. Anorg. Chem. (Zeitschrift für anorganische Chemie) 57: 113–153.
- [88] Fengyou H, Yongfang Z, et al. (2007) *A density-functional study of nickel/aluminum microclusters*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 807: 153–158.
- [89] King B V, Moore J F, et al. (2006) *Sputtering of clusters from nickel–aluminium*. Applied Surface Science 252: 6426–6428.
- [90] Wang M, Huang X, et al. (2009) *Structural, electronic, and magnetic properties of a series of aluminum clusters doped with various transition metals*. Chemical Physics Letters 480: 258–264.
- [91] Zanotti C, Giuliani P, Maglia F (2006) *Combustion synthesis of Co–Al and Ni–Al systems under reduced gravity*. Intermetallics 14: 213–219.
- [92] Semenova E L (2005). *Al-Mg-Ni (Aluminium - Magnesium - Nickel)*. In: Effenberg G, Ilyenko S (Hrsg.) *Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Light Metal Systems. Part 3*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, S. 150–156.

- [93] Raghavan V (2009) *Al-Mg-Ni (Aluminum-Magnesium-Nickel)*. J. Phase Equilib. Diffus. 30: 274–275.
- [94] Franke P, Neuschütz D (2005). *Mg-Ni*. In: Franke P, Neuschütz D (Hrsg.) Binary systems. Part 3: Binary Systems from Cs-K to Mg-Zr. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- [95] Predel B (1997). *Mg-Ni (Magnesium-Nickel)*. In: Madelung O (Hrsg.) Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Li-Mg - Nd-Zr. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- [96] Nash P, Pan Y Y (1991) *The Al-Ni-Zr system (Aluminum-Nickel-Zirconium)*. J. Phase Equilib. 12: 105–113.
- [97] Predel B (2006). *Al-Ni (Aluminum-Nickel): Supplement*. In: Predel B (Hrsg.) Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Ac-Ag ... Au-Zr. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- [98] Siebel G (1948) *Über die Löslichkeit von Eisen, Mangan und Zirkon in Magnesium und Magnesiumlegierungen*. Z. Metallkd. 39: 22–27.
- [99] Harmelin M, Girgis K, Prince A (1993) *Al-Si-Zr Ternary Phase Diagram Evaluation*. Effenberg G (Hrsg.). MSI Eureka. MSI, Materials Science International Services GmbH, Stuttgart.
- [100] Bulian W, Fahrenhorst E (1949) *Metallographie des Magnesiums und seiner technischen Legierungen*, 2. Aufl. Springer-Verlag, Berlin.
- [101] Raghavan V (2011) *Al-Mn-Ni (Aluminum-Manganese-Nickel)*. J. Phase Equilib. Diffus. 32: 559–563.
- [102] Duwe S, Scharf C, Ditze A (2013) *Removal of Nickel Impurities from Recycled Mg-Al Alloys by Precipitation of Intermetallic Compounds*. Proceedings European Metallurgical Conference 2013: 597–604.

A. Anhang

Tabelle A-1 Temperaturen und Al/Ni/Zr-Gleichgewichtsdaten der Versuche zur Überprüfung des Einflusses der Temperatur auf die Gleichgewichtslage

Probe	Endtemperatur in °C	Al in at.-%	Ni in at.-%	Zr in at.-%
NiZrAl_40.1	718	2,59	0,052	0,0002
NiZrAl_40.2	654	2,67	0,068	0,0002
NiZrAl_41.1	720	2,76	0,098	0,0002
NiZrAl_41.2	659	2,36	0,071	0,0002
NiZrAl_42.1	716	2,72	0,122	0,0001
NiZrAl_42.4-1	770	2,72	0,129	0,0001
NiZrAl_42.6	666	2,66	0,095	0,0001

Berechnung der neuen Wechselwirkungsparameter aus den A_{1-19} :

Die aus Tathgar^[33] und den Voruntersuchungen^[43, 62, 63] bekannten Wirkungsparameter und die durch Anpassung der Löslichkeitsisothermen an die Gleichgewichtsdaten ermittelten A_{1-19} lauten:

ϵ_{NiNi}^1	ϵ_{NiZr}^1	ϵ_{NiAl}^2	ϵ_{ZrZr}^1	ϵ_{AlAl}^2	$\epsilon_{\text{NiNiNi}}^1$	$\epsilon_{\text{NiNiZr}}^1$	$\epsilon_{\text{NiZrZr}}^1$	$\epsilon_{\text{ZrZrZr}}^1$
7,3	-38	-0,075	0	-0,03	0	35	0	0

A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	A_9	A_{10}
-69,075	-388	-140,225	40,8	0	160,12	374	0,6	1360	0

A_{11}	A_{12}	A_{13}	A_{14}	A_{15}	A_{16}	A_{17}	A_{18}	A_{19}
0	0	-560	0	0	0	0	-1280	0

¹aus den Voruntersuchungen^[43, 62, 63] ²aus Tathgar^[33]

Aus den Gleichungen für die A_{1-19} (vgl. Tabelle 4-5) lassen sich die die fehlenden Wirkungsparameter bestimmen:

$$\begin{aligned}
 A_1 &= (\epsilon_{\text{NiNi}} + 2\epsilon_{\text{NiZr}} + 5\epsilon_{\text{NiAl}}) \\
 &\Rightarrow -69,075 = (7,3 + 2 \cdot -38 + 5\epsilon_{\text{NiAl}}) \\
 &\Rightarrow \epsilon_{\text{NiAl}} = \frac{1}{5} \cdot (-69,075 - 7,3 - 2 \cdot -38) = -0,075 \text{ (bestätigt den Wert von Tathgar)}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 A_2 &= (\epsilon_{\text{NiZr}} + 2\epsilon_{\text{ZrZr}} + 5\epsilon_{\text{ZrAl}}) \\
 &\Rightarrow -388 = (-38 + 2 \cdot 0 + 5\epsilon_{\text{ZrAl}}) \\
 &\Rightarrow \epsilon_{\text{ZrAl}} = \frac{1}{5} \cdot (-388 + 38) = -70
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 A_3 &= (\epsilon_{\text{NiAl}} + 2\epsilon_{\text{ZrAl}} + 5\epsilon_{\text{AlAl}}) \\
 &\Rightarrow -140,225 = (-0,075 + 2 \cdot -70 + 5\epsilon_{\text{AlAl}}) \\
 &\Rightarrow \epsilon_{\text{AlAl}} = \frac{1}{5} \cdot (-140,225 + 0,075 + 140) = -0,03 \text{ (bestätigt den Wert von Tathgar)}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A_4 &= \left(\varepsilon_{\text{NiNiNi}} + 2\varepsilon_{\text{NiNiZr}} + 5\varepsilon_{\text{NiNiAl}} - \frac{8}{2}\varepsilon_{\text{NiNi}} \right) \\
&\Rightarrow 40,8 = \left(0 + 2 \cdot 35 + 5\varepsilon_{\text{NiNiAl}} - \frac{8}{2} \cdot 7,3 \right) \\
&\Rightarrow \varepsilon_{\text{NiNiAl}} = \frac{1}{5} \cdot (40,8 - 70 + 4 \cdot 7,3) = 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A_5 &= \left(\varepsilon_{\text{NiZrZr}} + 2\varepsilon_{\text{ZrZrZr}} + 5\varepsilon_{\text{ZrZrAl}} - \frac{8}{2}\varepsilon_{\text{ZrZr}} \right) \\
&\Rightarrow 0 = \left(0 + 0 + 5\varepsilon_{\text{ZrZrAl}} - \frac{8}{2} \cdot 0 \right) \\
&\Rightarrow \varepsilon_{\text{ZrZrAl}} = 0
\end{aligned}$$

A_6 kann bis hier noch nicht bestimmt werden, folgt also am Schluss.

$$\begin{aligned}
A_7 &= 2 \left(\varepsilon_{\text{NiNiZr}} + 2\varepsilon_{\text{NiZrZr}} + 5\varepsilon_{\text{NiZrAl}} - \frac{8}{2}\varepsilon_{\text{NiZr}} \right) \\
&\Rightarrow 374 = 2 \left(35 + 2 \cdot 0 + 5\varepsilon_{\text{NiZrAl}} - \frac{8}{2} \cdot -38 \right) \\
&\Rightarrow \varepsilon_{\text{NiZrAl}} = \frac{1}{5} \cdot \left(\frac{374}{2} - 35 + 4 \cdot -38 \right) = 0
\end{aligned}$$

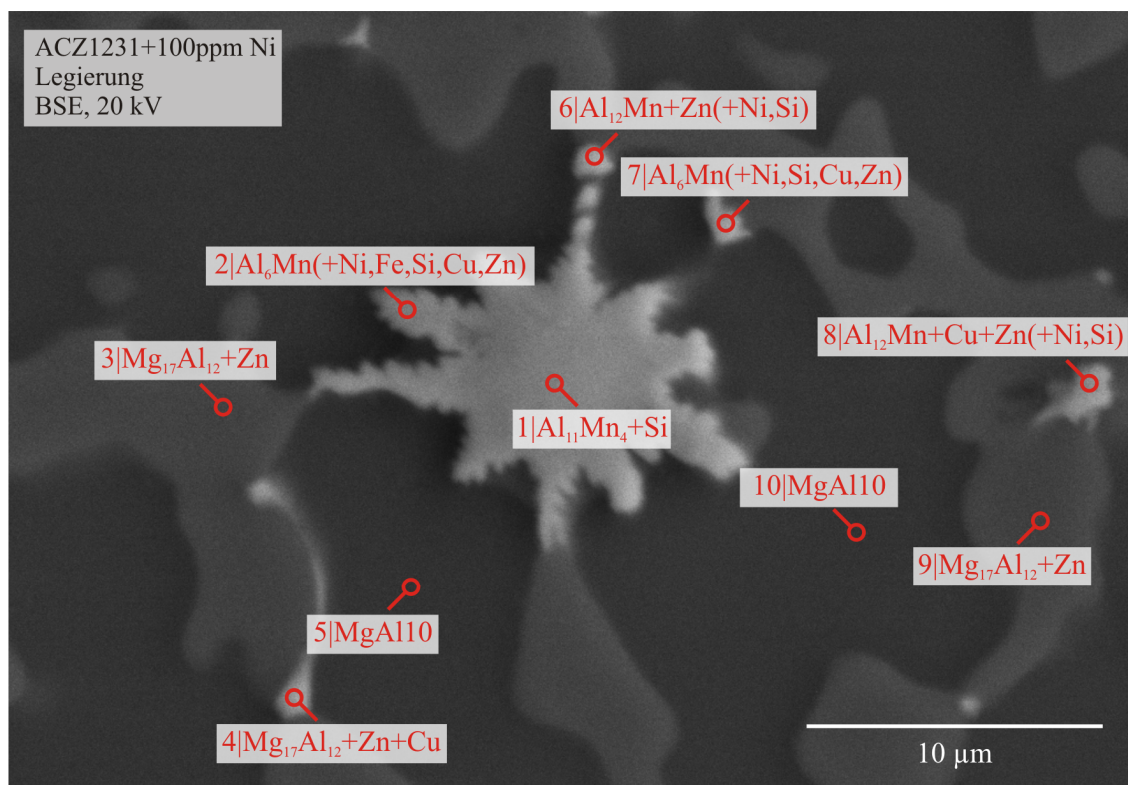
$$\begin{aligned}
A_8 &= 2 \left(\varepsilon_{\text{NiNiAl}} + 2\varepsilon_{\text{NiZrAl}} + 5\varepsilon_{\text{NiAlAl}} - \frac{8}{2}\varepsilon_{\text{NiAl}} \right) \\
&\Rightarrow 0,6 = 2 \left(0 + 2 \cdot 0 + 5\varepsilon_{\text{NiAlAl}} - \frac{8}{2} \cdot -0,075 \right) \\
&\Rightarrow \varepsilon_{\text{NiAlAl}} = \frac{1}{5} \cdot \left(\frac{0,6}{2} + 4 \cdot -0,075 \right) = 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
A_9 &= 2 \left(\varepsilon_{\text{NiZrAl}} + 2\varepsilon_{\text{ZrZrAl}} + 5\varepsilon_{\text{ZrAlAl}} - \frac{8}{2}\varepsilon_{\text{ZrAl}} \right) \\
&\Rightarrow 1360 = 2 \left(0 + 0 + 5\varepsilon_{\text{ZrAlAl}} - \frac{8}{2} \cdot -70 \right) \\
&\Rightarrow \varepsilon_{\text{ZrAlAl}} = \frac{1}{5} \cdot \left(\frac{1360}{2} + 4 \cdot -70 \right) = 80
\end{aligned}$$

Nun lässt sich auch A_6 berechnen:

$$\begin{aligned}
A_6 &= \left(\varepsilon_{\text{NiAlAl}} + 2\varepsilon_{\text{ZrAlAl}} + 5\varepsilon_{\text{AlAlAl}} - \frac{8}{2}\varepsilon_{\text{AlAl}} \right) \\
&\Rightarrow 160,12 = \left(0 + 2 \cdot 80 + 5\varepsilon_{\text{AlAlAl}} - \frac{8}{2} \cdot -0,03 \right) \\
&\Rightarrow \varepsilon_{\text{AlAlAl}} = \frac{1}{5} \cdot (160,12 - 160 + 4 \cdot -0,03) = 0
\end{aligned}$$

Die A_{10-19} lassen sich entsprechend aus den so gefundenen Wirkungsparametern berechnen.



Punkt at.-%	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Mg	-	-	64,95	64,88	89,07	-	-	-	62,72	89,67
Al	73,10	85,16	33,91	29,60	10,56	89,30	86,06	87,08	35,79	10,08
Ni	0,09	0,38	0,00	0,08	0,00	0,39	0,39	0,33	0,05	0,03
Zr	0,08	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05	0,08	0,00
Mn	23,03	12,73	0,00	0,07	0,04	8,67	12,29	5,56	0,02	0,00
Fe	0,87	0,31	0,00	0,01	0,00	0,02	0,08	0,16	0,00	0,00
Si	2,51	0,61	0,05	0,15	0,04	0,26	0,18	0,48	0,00	0,00
Cu	0,06	0,30	0,11	3,86	0,03	0,41	0,31	4,12	0,17	0,04
Zn	0,26	0,50	0,95	1,35	0,26	0,95	0,68	2,22	1,17	0,18

Abbildung A-1 REM-Aufnahme der intermetallischen Phasen der erstarrten Schmelze der AZC1231-Probe, die mit 100 ppm Nickel verunreinigt und anschließend mit AlZr10 raffiniert wurde (REM, BSE)

Tabelle A-2 Einwaagen, Anteile der Metalle und Ergebnisse der chemischen Analyse der Legierung MgAl 1

Proben Nr.	Einwaage Mg		Einwaage Al		chem. Analyse			Einwaage Ni		chem. Analyse			Einwaage Zr		chem. Analyse		
	[g]	[mass.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]
NiZrAl_207-1	130,1	98,0	1,328	0,998	0,904	0,827	0,749	1,325	0,996	0,415	0,833	0,347	0,665	0,498	0,133	0,0002	0,00004
NiZrAl_213	130,4	99,0	1,318	0,998	0,899	0,756	0,681	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,658	0,496	0,132	0,0008	0,00021
NiZrAl_214	130,5	99,0	1,311	0,992	0,894	0,656	0,591	0,003	0,002	0,001	0,002	0,001	0,658	0,496	0,132	0,0005	0,00013
NiZrAl_215	129,3	99,0	1,308	0,999	0,900	0,714	0,643	0,004	0,003	0,001	0,004	0,002	0,653	0,497	0,132	0,0013	0,00034
NiZrAl_216	129,9	99,0	1,314	0,999	0,900	0,922	0,832	0,005	0,004	0,002	0,004	0,001	0,653	0,494	0,132	0,0006	0,00016
NiZrAl_217	130,0	99,0	1,318	1,001	0,902	0,891	0,804	0,007	0,005	0,002	0,004	0,002	0,657	0,497	0,132	0,0008	0,00022
NiZrAl_218	129,7	99,0	1,312	0,999	0,900	0,783	0,706	0,010	0,007	0,003	0,007	0,003	0,650	0,493	0,131	0,0004	0,00011
NiZrAl_219	130,9	99,0	1,325	1,000	0,900	0,829	0,748	0,013	0,010	0,004	0,007	0,003	0,663	0,498	0,133	0,0016	0,00043
NiZrAl_220	129,4	99,0	1,303	0,994	0,895	0,789	0,712	0,026	0,020	0,008	0,016	0,007	0,651	0,494	0,132	0,0004	0,00011
NiZrAl_221	130,2	99,0	1,314	0,997	0,898	0,841	0,759	0,038	0,029	0,012	0,027	0,011	0,662	0,499	0,133	0,0006	0,00016
NiZrAl_222	130,3	99,0	1,317	0,998	0,899	0,719	0,648	0,054	0,041	0,017	0,029	0,012	0,660	0,498	0,133	0,0012	0,00032
NiZrAl_223	130,6	99,0	1,319	0,997	0,898	0,864	0,780	0,066	0,050	0,021	0,033	0,014	0,660	0,496	0,132	0,0007	0,00020
NiZrAl_224	130,9	98,9	1,328	1,001	0,902	0,938	0,846	0,099	0,075	0,031	0,054	0,023	0,660	0,495	0,132	0,0006	0,00016
NiZrAl_225	130,8	98,9	1,322	0,997	0,899	0,855	0,771	0,132	0,100	0,041	0,065	0,027	0,657	0,493	0,132	0,0005	0,00013
NiZrAl_226	131,0	98,9	1,328	1,000	0,901	0,902	0,814	0,199	0,150	0,062	0,106	0,044	0,662	0,496	0,132	0,0004	0,00012
NiZrAl_227	130,2	98,8	1,317	0,997	0,899	0,925	0,835	0,263	0,199	0,083	0,160	0,066	0,663	0,499	0,133	0,0009	0,00025
NiZrAl_228	129,6	98,7	1,311	0,996	0,899	0,871	0,786	0,393	0,299	0,124	0,236	0,098	0,660	0,499	0,133	0,0006	0,00017
NiZrAl_229	130,5	98,6	1,321	0,996	0,899	0,880	0,795	0,529	0,399	0,166	0,301	0,125	0,659	0,494	0,132	0,0003	0,00007
NiZrAl_230	129,6	98,5	1,312	0,995	0,898	0,846	0,765	0,658	0,499	0,207	0,408	0,169	0,657	0,496	0,132	0,0003	0,00007
NiZrAl_231	130,2	98,3	1,329	1,001	0,905	0,665	0,601	0,994	0,748	0,311	0,442	0,184	0,658	0,493	0,132	0,0004	0,00011
NiZrAl_232	130,5	98,0	1,404	1,051	0,952	0,954	0,865	1,332	0,997	0,415	0,823	0,343	0,668	0,498	0,133	0,0002	0,00004
NiZrAl_233	129,4	97,2	1,716	1,286	1,169	0,943	0,855	1,991	1,492	0,624	0,830	0,346	0,669	0,499	0,134	0,0002	0,00004
NiZrAl_234	129,9	96,6	1,888	1,401	1,277	0,864	0,783	2,679	1,987	0,833	0,896	0,373	0,674	0,497	0,134	0,0002	0,00005
NiZrAl_235	129,3	96,1	1,937	1,436	1,313	0,793	0,719	3,367	2,495	1,049	1,059	0,442	0,672	0,496	0,134	0,0002	0,00006
MgAl1+Zr-2	129,1	99,0	1,305	0,998	0,899	0,809	0,729	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,656	0,499	0,133	0,0005	0,00015

Tabelle A-3 Einwaagen, Anteile der Metalle und Ergebnisse der chemischen Analyse der Legierung MgAl 3

Proben Nr.	Einwaage Mg		Einwaage Al		chem. Analyse			Einwaage Ni		chem. Analyse			Einwaage Zr		chem. Analyse		
	[g]	[mass.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]
NiZrAl_10-1	130,9	96,9	4,100	3,029	2,733	2,911	2,630	0,040	0,030	0,012	0,015	0,006	0,676	0,497	0,133	0,00067	0,00018
NiZrAl_14-1	131,1	97,0	4,060	2,995	2,703	2,603	2,351	0,056	0,041	0,017	0,021	0,009	0,675	0,495	0,132	0,00039	0,00010
NiZrAl_30-1	130,6	97,0	4,104	3,039	2,742	2,772	2,504	0,014	0,010	0,004	0,005	0,002	0,689	0,508	0,136	0,00042	0,00011
NiZrAl_35-1	129,1	96,6	4,027	3,006	2,718	2,802	2,535	0,542	0,404	0,168	0,280	0,116	0,668	0,496	0,133	<0,0001	0,00001
NiZrAl_36-1	128,4	96,5	3,998	2,997	2,712	2,878	2,606	0,683	0,512	0,213	0,364	0,151	0,673	0,502	0,134	<0,0001	0,00001
NiZrAl_43-1	131,3	96,6	4,026	2,955	2,673	2,875	2,603	0,600	0,441	0,183	0,343	0,143	0,677	0,495	0,132	<0,0001	0,00001
NiZrAl_44-1	132,1	96,6	4,062	2,962	2,680	2,813	2,546	0,651	0,475	0,197	0,328	0,137	0,683	0,496	0,133	<0,0001	0,00001
NiZrAl_45-1	128,8	96,5	3,993	2,984	2,700	2,848	2,578	0,704	0,526	0,219	0,368	0,153	0,672	0,499	0,134	<0,0001	0,00001
NiZrAl_250	130,2	97,0	4,028	2,994	2,701	2,423	2,188	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000	0,675	0,500	0,133	0,00034	0,00009
NiZrAl_251	129,8	97,0	4,014	2,993	2,701	2,694	2,433	0,003	0,002	0,001	0,000	0,000	0,666	0,494	0,132	0,00051	0,00014
NiZrAl_252	129,9	97,0	4,012	2,989	2,697	2,588	2,337	0,004	0,003	0,001	0,002	0,001	0,674	0,500	0,133	0,00034	0,00009
NiZrAl_253	130,6	97,0	4,039	2,993	2,701	2,709	2,447	0,005	0,004	0,002	0,002	0,001	0,675	0,498	0,133	0,00054	0,00014
NiZrAl_254	129,9	97,0	4,016	2,992	2,700	2,737	2,472	0,006	0,005	0,002	0,000	0,000	0,671	0,497	0,133	0,00029	0,00008
NiZrAl_255	130,2	97,0	4,029	2,995	2,702	2,667	2,409	0,010	0,008	0,003	0,001	0,000	0,670	0,496	0,132	0,00058	0,00016
NiZrAl_256	129,8	97,0	4,014	2,993	2,700	2,646	2,389	0,013	0,010	0,004	0,006	0,003	0,664	0,493	0,131	0,00033	0,00009
NiZrAl_258	131,0	97,0	4,050	2,991	2,699	2,818	2,546	0,041	0,030	0,012	0,012	0,005	0,670	0,493	0,131	0,00038	0,00010
NiZrAl_259	130,5	97,0	4,036	2,992	2,700	2,776	2,508	0,055	0,040	0,017	0,018	0,008	0,673	0,497	0,133	0,00036	0,00010
NiZrAl_260	129,5	97,0	4,001	2,989	2,697	2,757	2,491	0,067	0,050	0,021	0,021	0,009	0,666	0,495	0,132	0,00056	0,00015
NiZrAl_261	129,4	96,9	4,004	2,992	2,701	2,711	2,449	0,100	0,075	0,031	0,028	0,012	0,669	0,498	0,133	0,00062	0,00017
NiZrAl_262	130,3	96,9	4,039	2,997	2,705	2,821	2,549	0,135	0,100	0,041	0,034	0,014	0,671	0,495	0,132	0,00044	0,00012
NiZrAl_263	130,0	96,9	4,024	2,991	2,701	2,781	2,513	0,201	0,149	0,062	0,053	0,022	0,675	0,499	0,133	0,00043	0,00011
NiZrAl_264	130,0	96,8	4,024	2,989	2,700	2,756	2,490	0,268	0,199	0,083	0,085	0,035	0,671	0,496	0,133	0,00025	0,00007
NiZrAl_264-1	130,1	96,8	4,076	3,025	2,732	2,743	2,479	0,269	0,199	0,083	0,120	0,050	0,672	0,496	0,133	0,00014	0,00004
NiZrAl_264-3	129,6	96,8	4,050	3,017	2,726	2,668	2,411	0,268	0,200	0,083	0,120	0,050	0,665	0,493	0,132	0,00025	0,00007
NiZrAl_265	131,4	96,7	4,077	2,993	2,705	2,975	2,691	0,408	0,299	0,124	0,216	0,090	0,680	0,497	0,133	0,00010	0,00003

Tabelle A-3 Einwaagen, Anteile der Metalle und Ergebnisse der chemischen Analyse der Legierung MgAl 3 (Fortsetzung)

Proben Nr.	Einwaage Mg		Einwaage Al		chem. Analyse			Einwaage Ni		chem. Analyse			Einwaage Zr		chem. Analyse		
	[g]	[mass.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]
NiZrAl_266	129,7	96,6	4,027	2,992	2,706	3,052	2,763	0,538	0,399	0,166	0,283	0,118	0,672	0,497	0,133	0,00009	0,00002
NiZrAl_267	129,1	96,0	4,032	2,998	2,725	2,458	2,225	1,345	1,000	0,418	0,444	0,185	0,000	0,000	0,000	0,00004	0,00001
NiZrAl_269	129,1	96,8	4,008	2,997	2,708	1,941	1,753	0,301	0,225	0,094	0,174	0,072	0,663	0,494	0,132	0,00009	0,00002
NiZrAl_270	130,7	96,8	4,055	2,995	2,706	1,958	1,769	0,336	0,248	0,103	0,183	0,076	0,671	0,493	0,132	0,00011	0,00003
NiZrAl_271	129,4	96,7	4,016	2,995	2,707	2,446	2,214	0,368	0,274	0,114	0,372	0,155	0,669	0,496	0,133	0,00007	0,00002
NiZrAl_272	129,7	96,5	4,038	2,998	2,713	2,699	2,444	0,673	0,500	0,208	0,417	0,173	0,673	0,497	0,133	0,00017	0,00005
NiZrAl_273	130,0	96,4	4,040	2,989	2,706	2,868	2,597	0,808	0,598	0,249	0,382	0,159	0,673	0,495	0,133	0,00013	0,00003
NiZrAl_274	129,1	96,3	4,027	2,997	2,715	2,868	2,593	0,938	0,698	0,291	0,138	0,057	0,671	0,497	0,133	0,00011	0,00003
MgAl3+Zr-4	129,3	97,0	4,020	3,001	2,704	2,493	2,251	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,336	0,988	0,263	0,00043	0,00011
MgAl3+Zr-7	130,2	97,0	4,025	2,992	2,699	2,587	2,337	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,676	0,500	0,133	0,00063	0,00017

Tabelle A-4 Einwaagen, Anteile der Metalle und Ergebnisse der chemischen Analyse der Legierung MgAl 6

Proben Nr.	Einwaage Mg		Einwaage Al		chem. Analyse			Einwaage Ni		chem. Analyse			Einwaage Zr		chem. Analyse		
	[g]	[mass.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]
NiZrAl_62-1	130,3	93,9	8,307	5,972	5,408	5,655	5,123	0,142	0,102	0,042	0,036	0,015	0,700	0,501	0,134	0,00031	0,00008
NiZrAl_66	131,2	93,7	8,395	5,979	5,421	5,767	5,233	0,459	0,327	0,136	0,249	0,104	0,701	0,497	0,133	0,00025	0,00007
NiZrAl_67	130,9	93,6	8,380	5,978	5,422	5,505	4,994	0,562	0,401	0,167	0,265	0,110	0,701	0,497	0,133	<0,0001	0,00001
NiZrAl_68	131,1	93,5	8,404	5,981	5,428	5,425	4,921	0,664	0,473	0,197	0,262	0,109	0,697	0,493	0,132	0,00032	0,00009
NiZrAl_69	131,5	93,3	8,414	5,953	5,411	5,372	4,873	1,058	0,749	0,313	0,285	0,119	0,709	0,499	0,134	<0,0001	0,00001
NiZrAl_70	131,8	93,0	8,504	5,985	5,449	5,532	5,020	1,430	1,006	0,421	0,328	0,137	0,710	0,497	0,134	0,00008	0,00002
NiZrAl_71	131,8	92,5	8,520	5,966	5,447	5,042	4,574	2,136	1,496	0,628	0,325	0,135	0,712	0,496	0,134	<0,0001	0,00001
NiZrAl_72	131,5	92,0	8,562	5,976	5,472	4,937	4,479	2,857	1,994	0,839	0,356	0,148	0,714	0,496	0,134	<0,0001	0,00001
NiZrAl_73	131,7	91,5	8,603	5,963	5,477	4,675	4,239	3,593	2,491	1,052	0,349	0,145	0,720	0,497	0,135	<0,0001	0,00001
NiZrAl_74	130,1	94,0	8,301	5,984	5,415	5,651	5,119	0,002	0,001	0,000	0,001	0,000	0,695	0,498	0,133	0,00038	0,00010
NiZrAl_75	130,7	94,0	8,340	5,984	5,416	5,770	5,228	0,003	0,002	0,001	0,000	0,000	0,692	0,494	0,132	0,00039	0,00011
NiZrAl_76	130,6	94,0	8,332	5,983	5,414	5,503	4,984	0,005	0,003	0,001	0,002	0,001	0,713	0,510	0,136	0,00076	0,00020
NiZrAl_78	129,6	94,0	8,276	5,988	5,419	5,675	5,141	0,007	0,005	0,002	0,003	0,001	0,691	0,498	0,133	0,00030	0,00008
NiZrAl_79	130,3	94,0	8,312	5,983	5,414	5,454	4,939	0,011	0,008	0,003	0,001	0,001	0,693	0,496	0,133	0,00049	0,00013
NiZrAl_80	130,9	94,0	8,382	6,003	5,433	5,307	4,806	0,014	0,010	0,004	0,005	0,002	0,701	0,500	0,134	0,00034	0,00009
NiZrAl_81	131,0	94,0	8,369	5,990	5,421	5,233	4,739	0,027	0,019	0,008	0,011	0,005	0,696	0,495	0,133	0,00024	0,00006
NiZrAl_82	131,0	94,0	8,366	5,987	5,419	5,091	4,609	0,042	0,030	0,013	0,008	0,003	0,700	0,498	0,133	0,00044	0,00012
NiZrAl_83	129,0	94,0	8,237	5,986	5,418	5,592	5,065	0,054	0,040	0,016	0,012	0,005	0,686	0,496	0,133	0,00053	0,00014
NiZrAl_84	129,5	94,0	8,272	5,987	5,420	5,616	5,088	0,069	0,050	0,021	0,024	0,010	0,690	0,497	0,133	0,00045	0,00012
NiZrAl_85	130,6	93,9	8,349	5,990	5,424	5,706	5,170	0,105	0,075	0,031	0,026	0,011	0,693	0,495	0,133	0,00029	0,00008
NiZrAl_86	129,9	93,9	8,301	5,987	5,421	5,631	5,101	0,139	0,100	0,042	0,033	0,014	0,689	0,495	0,132	0,00043	0,00012
NiZrAl_87	130,5	93,9	8,347	5,989	5,425	5,748	5,209	0,201	0,144	0,060	0,042	0,017	0,692	0,494	0,132	0,00034	0,00009
NiZrAl_88	130,8	93,8	8,363	5,983	5,421	5,620	5,092	0,279	0,199	0,083	0,057	0,024	0,701	0,499	0,134	0,00042	0,00011
NiZrAl_90	130,0	93,6	8,336	5,988	5,432	5,738	5,204	0,556	0,399	0,166	0,178	0,074	0,690	0,493	0,132	0,00010	0,00003
NiZrAl_92	130,0	93,7	8,325	5,985	5,426	5,783	5,244	0,456	0,328	0,137	0,138	0,057	0,691	0,494	0,133	0,00011	0,00003

Tabelle A-4 Einwaagen, Anteile der Metalle und Ergebnisse der chemischen Analyse der Legierung MgAl 6 (Fortsetzung)

Proben Nr.	Einwaage Mg		Einwaage Al			chem. Analyse		Einwaage Ni			chem. Analyse		Einwaage Zr			chem. Analyse	
	[g]	[mass.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]
NiZrAl_93	130,6	93,7	8,363	5,983	5,426	5,666	5,136	0,483	0,345	0,144	0,125	0,052	0,700	0,498	0,134	0,00012	0,00003
NiZrAl_94	130,8	93,6	8,383	5,987	5,430	5,622	5,097	0,524	0,374	0,156	0,155	0,065	0,701	0,498	0,134	0,00015	0,00004
NiZrAl_95	130,7	93,5	8,382	5,983	5,430	5,973	5,421	0,692	0,494	0,206	0,273	0,114	0,698	0,496	0,133	0,00004	0,00001
NiZrAl_96	130,1	93,4	8,358	5,986	5,437	5,540	5,025	0,834	0,598	0,250	0,249	0,104	0,696	0,496	0,133	0,00011	0,00003
NiZrAl_97	130,9	93,3	8,416	5,984	5,438	5,579	5,063	0,986	0,701	0,293	0,303	0,127	0,696	0,493	0,132	0,00007	0,00002
MgAl6+Zr-4	130,7	94,0	8,335	5,967	5,393	5,210	4,717	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,390	0,985	0,263	0,00026	0,00007
MgAl6+Zr-7	130,7	94,0	8,344	5,987	5,418	5,449	4,935	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,690	0,493	0,132	0,00063	0,00017

Tabelle A-5 Einwaagen, Anteile der Metalle und Ergebnisse der chemischen Analyse der Legierung MgAl 9

Proben Nr.	Einwaage Mg		Einwaage Al		chem. Analyse			Einwaage Ni		chem. Analyse			Einwaage Zr		chem. Analyse		
	[g]	[mass.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]
NiZrAl_170-1	130,4	90,0	13,097	9,013	8,229	7,965	7,247	1,446	0,995	0,418	0,362	0,151	0,725	0,497	0,134	<0,0001	0,00001
NiZrAl_171-1	128,8	89,6	12,884	8,934	8,181	7,899	7,186	2,153	1,493	0,629	0,355	0,148	0,725	0,500	0,136	<0,0001	0,00001
NiZrAl_174-1	131,2	90,0	13,073	8,945	8,169	8,177	7,442	1,496	1,024	0,430	0,355	0,149	0,726	0,494	0,134	<0,0001	0,00001
NiZrAl_175-2	119,9	99,2	1,007	0,830	0,747	7,892	7,182	0,012	0,009	0,004	0,400	0,167	0,734	0,602	0,160	0,00004	0,00001
NiZrAl_176-2	130,6	99,2	0,995	0,754	0,678	7,553	6,870	0,017	0,013	0,005	0,378	0,158	0,737	0,555	0,148	0,00004	0,00001
NiZrAl_178	130,8	91,0	12,934	8,978	8,149	8,507	7,728	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001	0,718	0,496	0,133	0,00029	0,00008
NiZrAl_179	130,0	91,0	12,856	8,979	8,150	8,489	7,712	0,004	0,003	0,001	0,002	0,001	0,694	0,483	0,130	0,00031	0,00008
NiZrAl_180	130,4	91,0	12,898	8,980	8,151	8,337	7,573	0,006	0,004	0,002	0,004	0,002	0,717	0,497	0,133	0,00035	0,00009
NiZrAl_182	130,9	91,0	12,948	8,979	8,151	8,326	7,563	0,011	0,008	0,003	0,006	0,002	0,719	0,496	0,133	0,00070	0,00019
NiZrAl_185	129,9	91,0	12,850	8,978	8,151	8,475	7,699	0,044	0,030	0,013	0,009	0,004	0,714	0,496	0,133	0,00038	0,00010
NiZrAl_186	128,8	91,0	12,745	8,980	8,153	8,564	7,781	0,055	0,039	0,016	0,013	0,006	0,702	0,492	0,132	0,00031	0,00008
NiZrAl_187	130,2	91,0	12,882	8,978	8,151	8,586	7,801	0,071	0,050	0,021	0,017	0,007	0,721	0,500	0,134	0,00029	0,00008
NiZrAl_188	129,9	90,9	12,853	8,976	8,151	8,547	7,766	0,107	0,075	0,031	0,034	0,014	0,711	0,494	0,133	0,00040	0,00011
NiZrAl_189	129,8	90,9	12,859	8,984	8,159	8,753	7,957	0,143	0,100	0,042	0,057	0,024	0,713	0,496	0,133	0,00025	0,00007
NiZrAl_191	130,6	90,8	12,943	8,978	8,158	8,690	7,901	0,287	0,199	0,083	0,094	0,039	0,719	0,496	0,133	0,00030	0,00008
NiZrAl_192	129,8	90,7	12,873	8,977	8,163	9,013	8,197	0,429	0,299	0,125	0,110	0,046	0,657	0,456	0,123	0,00023	0,00006
NiZrAl_193	131,9	90,6	13,107	8,982	8,172	8,722	7,931	0,582	0,399	0,167	0,116	0,049	0,726	0,495	0,133	0,00019	0,00005
NiZrAl_194	129,9	90,0	12,996	9,004	8,232	10,683	9,744	1,444	1,001	0,421	0,307	0,129	0,000	0,000	0,000	0,00001	0,00000
NiZrAl_195	130,0	90,5	12,921	8,975	8,170	8,819	8,021	0,719	0,500	0,209	0,139	0,058	0,716	0,495	0,133	0,00031	0,00008
NiZrAl_196	131,7	90,5	13,116	8,991	8,185	8,491	7,721	0,723	0,495	0,207	0,175	0,073	0,731	0,499	0,134	0,00017	0,00004
NiZrAl_197	130,2	90,3	12,976	8,979	8,184	8,403	7,647	1,002	0,694	0,291	0,307	0,129	0,719	0,495	0,134	0,00009	0,00002
NiZrAl_198	130,1	90,2	12,985	8,982	8,191	8,399	7,644	1,154	0,798	0,335	0,329	0,138	0,716	0,493	0,133	0,00011	0,00003
NiZrAl_199	129,1	90,1	12,892	8,977	8,192	8,429	7,674	1,289	0,897	0,376	0,372	0,156	0,715	0,495	0,134	0,00008	0,00002
MgAl9+Zr-7	130,7	91,0	12,922	8,977	8,148	8,714	7,918	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,717	0,496	0,133	0,00035	0,00010

Tabelle A-6 Einwaagen, Anteile der Metalle und Ergebnisse der chemischen Analyse der Legierung MgAl 12

Proben Nr.	Einwaage Mg		Einwaage Al		chem. Analyse			Einwaage Ni		chem. Analyse			Einwaage Zr		chem. Analyse		
	[g]	[mass.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]
NiZrAl_121-1	130,1	86,6	18,003	11,943	10,882	10,955	10,000	2,251	1,493	0,631	0,401	0,168	0,752	0,496	0,135	<0,0001	0,00001
NiZrAl_122-1	131,5	86,1	18,295	11,946	11,005	10,984	10,028	3,044	1,988	0,842	0,416	0,174	0,766	0,498	0,136	0,00023	0,00006
NiZrAl_124-3hmS	128,6	86,9	17,906	12,065	11,052	10,990	10,033	1,511	1,018	0,429	0,402	0,169	0,745	0,500	0,135	<0,0001	0,00001
NiZrAl_124-3hoS	128,6	86,9	17,905	12,065	11,052	11,110	10,143	1,511	1,018	0,429	0,387	0,163	0,746	0,500	0,136	<0,0001	0,00001
NiZrAl_125-3	130,4	86,1	18,121	11,934	10,994	10,981	10,024	3,027	1,993	0,844	0,401	0,168	0,760	0,498	0,136	<0,0001	<0,0001
NiZrAl_126	130,3	88,0	17,766	11,971	10,899	11,527	10,503	0,002	0,001	0,000	0,001	0,000	0,736	0,493	0,133	0,00052	0,00014
NiZrAl_127	130,2	88,0	17,751	11,970	10,898	11,461	10,442	0,003	0,002	0,001	0,001	0,000	0,736	0,494	0,133	0,00054	0,00015
NiZrAl_128	131,1	88,0	17,872	11,969	10,896	11,275	10,272	0,005	0,003	0,001	0,001	0,001	0,745	0,496	0,134	0,00047	0,00013
NiZrAl_129	130,1	88,0	17,741	11,972	10,900	11,127	10,135	0,006	0,004	0,002	0,004	0,002	0,735	0,493	0,133	0,00028	0,00008
NiZrAl_130	130,6	88,0	17,814	11,974	10,902	11,189	10,192	0,008	0,005	0,002	0,001	0,000	0,747	0,499	0,134	0,00045	0,00012
NiZrAl_131	130,9	88,0	17,851	11,972	10,900	11,155	10,161	0,011	0,008	0,003	0,002	0,001	0,744	0,497	0,134	0,00030	0,00008
NiZrAl_132	130,8	88,0	17,834	11,970	10,898	11,073	10,086	0,015	0,010	0,004	0,008	0,003	0,742	0,496	0,134	0,00046	0,00013
NiZrAl_134	131,8	88,0	17,976	11,973	10,902	11,462	10,444	0,042	0,028	0,012	0,015	0,006	0,700	0,464	0,125	0,00036	0,00010
NiZrAl_135	129,0	88,0	17,591	11,967	10,898	11,650	10,619	0,059	0,040	0,017	0,029	0,012	0,733	0,496	0,134	0,00063	0,00017
NiZrAl_136	129,9	88,0	17,735	11,979	10,909	11,486	10,467	0,074	0,050	0,021	0,031	0,013	0,741	0,498	0,134	0,00028	0,00008
NiZrAl_137	130,4	88,0	17,792	11,969	10,902	11,582	10,558	0,118	0,079	0,033	0,057	0,024	0,741	0,496	0,134	0,00052	0,00014
NiZrAl_138	130,6	87,9	17,828	11,971	10,905	11,768	10,729	0,148	0,100	0,042	0,051	0,021	0,746	0,499	0,134	0,00030	0,00008
NiZrAl_139	130,5	87,9	17,823	11,971	10,908	11,787	10,749	0,222	0,149	0,062	0,088	0,037	0,746	0,499	0,134	0,00037	0,00010
NiZrAl_140	130,1	87,8	17,785	11,974	10,914	11,450	10,441	0,297	0,200	0,084	0,135	0,057	0,738	0,495	0,133	0,00056	0,00015
NiZrAl_141	130,2	87,7	17,818	11,975	10,921	11,668	10,645	0,429	0,288	0,121	0,170	0,071	0,742	0,496	0,134	0,00033	0,00009
NiZrAl_142	129,5	87,6	17,735	11,969	10,923	11,641	10,620	0,592	0,400	0,168	0,188	0,079	0,739	0,496	0,134	0,00026	0,00007
NiZrAl_144	130,2	87,5	17,853	11,971	10,930	11,749	10,726	0,746	0,500	0,210	0,271	0,114	0,744	0,496	0,134	0,00022	0,00006
NiZrAl_145	130,9	87,4	17,977	11,975	10,941	11,807	10,778	0,898	0,598	0,251	0,263	0,110	0,751	0,498	0,135	0,00027	0,00007
NiZrAl_146	130,8	87,3	17,978	11,972	10,944	11,733	10,711	1,043	0,694	0,292	0,276	0,116	0,752	0,499	0,135	0,00022	0,00006

Tabelle A-6 Einwaagen, Anteile der Metalle und Ergebnisse der chemischen Analyse der Legierung MgAl 12 (Fortsetzung)

Proben Nr.	Einwaage Mg		Einwaage Al			chem. Analyse		Einwaage Ni			chem. Analyse		Einwaage Zr			chem. Analyse	
	[g]	[mass.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]
NiZrAl_147	130,8	87,2	18,000	11,972	10,951	11,781	10,760	1,201	0,799	0,336	0,358	0,150	0,749	0,496	0,134	0,00024	0,00006
NiZrAl_148	129,8	87,1	17,884	11,972	10,958	11,510	10,513	1,350	0,903	0,380	0,402	0,169	0,742	0,494	0,134	0,00019	0,00005
MgAl12+Zr-4	130,3	88,1	17,709	11,910	10,828	10,265	9,342	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	1,476	0,983	0,264	0,00028	0,00007
MgAl12+Zr-7	130,9	88,0	17,854	11,975	10,902	11,344	10,335	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,743	0,496	0,133	0,00028	0,00008

Tabelle A-7 Einwaagen, Anteile der Metalle und Ergebnisse der chemischen Analyse der Versuche mit technischen Legierungen*

Proben Nr.	Einwaage Legierung		Einw. AlZr10 [g]	Einwaage Al			chem. Analyse		Einwaage Ni			chem. Analyse		Einwaage Zr			chem. Analyse	
	[g]	[mass.-%]		[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]
AZ91							8,605	7,818				0,0011	0,000				0,0001	0,00004
AZ91+100Ni	132,2	88,645	6,630	17,029	11,41	10,373	5,900	5,347	0,016	0,011	0,004	0,0080	0,000	0,856	0,57	0,153	0,0006	0,00016
AJ62							5,782	5,238				0,0003	0,000				0,0008	0,00020
AJ62+100Ni	129,7	90,895	6,525	13,063	9,15	8,300	5,074	4,594	0,014	0,010	0,004	0,0075	0,000	0,843	0,59	0,158	0,0009	0,00024
AM50							4,705	4,258				0,0005	0,000				0,0000	0,00001
AM50+100Ni	130,1	91,729	6,651	11,793	8,31	7,532	4,252	3,847	0,015	0,011	0,004	0,0063	0,000	0,858	0,60	0,161	0,0006	0,00017
AZC1231							12,337	11,251				0,0076	0,000				0,0004	0,00010
AZC1231+100Ni	130,2	85,828	6,510	21,614	14,23	12,978	8,328	7,565	0,024	0,016	0,007	0,0105	0,000	0,841	0,55	0,148	0,0010	0,00026
AS31							4,037	3,652				0,0022	0,000				0,0001	0,00004
AS31+100Ni	135,5	92,383	6,751	11,227	7,65	6,931	3,499	3,163	0,017	0,012	0,005	0,0111	0,000	0,872	0,59	0,158	0,0008	0,00022

*Die AlZr10-Einwaage sowie die Al-/Ni-/Zr-Gehalte der jeweiligen Ausgangslegierungen finden sich auch in den jeweiligen Al- und Zr-Einwaagen wieder

Tabelle A-8 Einwaagen, Anteile der Metalle und Ergebnisse der chemischen Analyse der Reinstoffschmelzen

Probe	Einwaage Mg		Einwaage Al		chem. Analyse	Einwaage Ni		chem. Analyse	Einwaage Zr		chem. Analyse
	[g]	[mass.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]	[g]	[mass.-%]	[g]	[mass.-%]
NiZrAl_30001-b-1	129,9	100,00	0,000	0,00	0,005	0,001	0,001	0,0009	0,669	0,51	0,0019
NiZrAl_30001-b-2	120,9	96,78	4,017	3,22	3,471	0,001	0,001	0,0008	0,669	0,53	0,0015
NiZrAl_30001-b-3	110,6	96,81	3,645	3,19	3,488	0,001	0,001	0,0013	0,669	0,58	0,0250
NiZrAl_30001-b-4	104,8	96,82	3,436	3,18	3,391	0,001	0,001	0,0006	0,667	0,61	0,0059
NiZrAl_30001-b-5	98,7	96,84	3,222	3,16	3,394	0,001	0,001	0,0012	0,667	0,65	0,0018
NiZrAl_3001-b-1	130,2	99,99	0,000	0,00	0,003	0,014	0,010	0,0110	0,674	0,51	0,0033
NiZrAl_3001-b-2	124,7	96,86	4,029	3,13	3,304	0,013	0,010	0,0093	0,674	0,52	0,0026
NiZrAl_3001-b-3	120,3	96,87	3,877	3,12	3,259	0,012	0,010	0,0080	0,673	0,54	0,0020
NiZrAl_3001-b-4	115,0	96,87	3,701	3,12	3,195	0,012	0,010	0,0064	0,673	0,56	0,0055
NiZrAl_3001-b-5	109,8	96,88	3,529	3,11	3,168	0,012	0,010	0,0070	0,673	0,59	0,0015
NiZrAl_60001-1	130,5	100,00	0,000	0,00	0,002	0,001	0,001	0,0007	0,694	0,53	0,0018
NiZrAl_60001-2	121,5	93,58	8,331	6,42	6,169	0,001	0,001	0,0091	0,693	0,53	0,0031
NiZrAl_60001-3	115,3	93,57	7,924	6,43	6,488	0,001	0,001	0,0006	0,693	0,56	0,0040
NiZrAl_60001-4	110,3	93,57	7,573	6,43	6,490	0,001	0,001	0,0006	0,693	0,58	0,0013
NiZrAl_6001-1	129,8	99,99	0,000	0,00	0,002	0,014	0,011	0,0097	0,682	0,52	0,0036
NiZrAl_6001-2	123,2	93,69	8,284	6,30	6,592	0,013	0,010	0,0006	0,682	0,52	0,0093
NiZrAl_6001-3	116,9	93,71	7,842	6,28	5,924	0,013	0,011	0,0062	0,682	0,54	0,0036
NiZrAl_6001-4	109,8	93,68	7,392	6,31	5,918	0,013	0,011	0,0059	0,681	0,58	0,0014
NiZrAl_90001-1	130,0	100,00	0,000	0,00	0,002	0,001	0,001	0,0008	0,715	0,55	0,0005
NiZrAl_90001-2	121,1	90,41	12,851	9,59	9,650	0,001	0,001	0,0008	0,715	0,53	0,0061
NiZrAl_90001-3	115,4	90,41	12,243	9,59	10,138	0,001	0,001	0,0008	0,715	0,56	0,0069
NiZrAl_90001-4	108,9	90,44	11,513	9,56	10,034	0,001	0,001	0,0008	0,714	0,59	0,0007

Tabelle A-8 Einwaagen, Anteile der Metalle und Ergebnisse der chemischen Analyse der Reinstoffschmelzen (Fortsetzung)

Probe	Einwaage Mg		Einwaage Al		chem. Analyse	Einwaage Ni		chem. Analyse	Einwaage Zr		chem. Analyse
	[g]	[mass.-%]	[g]	[mass.-%]	[at.-%]	[mass.-%]	[at.-%]	[g]	[mass.-%]	[g]	[mass.-%]
NiZrAl_9001-1	130,2	99,99	0,000	0,00	0,002	0,014	0,011	0,0104	0,717	0,55	0,0002
NiZrAl_9001-2	123,5	90,55	12,870	9,44	8,003	0,014	0,010	0,0100	0,717	0,52	0,0078
NiZrAl_9001-3	118,2	90,49	12,406	9,50	9,540	0,013	0,010	0,0099	0,717	0,55	0,0038
NiZrAl_9001-4	111,6	90,49	11,709	9,50	9,615	0,012	0,010	0,0100	0,717	0,58	0,0005
NiZrAl_120001-1	130,2	100,00	0,000	0,00	0,004	0,002	0,001	0,0015	0,736	0,56	0,0004
NiZrAl_120001-2	126,0	87,65	17,755	12,35	12,338	0,002	0,001	0,0013	0,736	0,51	0,0035
NiZrAl_120001-3	119,3	87,65	16,817	12,35	12,646	0,001	0,001	0,0015	0,736	0,54	0,0072
NiZrAl_120001-4	113,4	87,66	15,957	12,34	12,663	0,001	0,001	0,0013	0,736	0,57	0,0011
NiZrAl_12001-1	130,2	99,99	0,000	0,00	0,003	0,015	0,011	0,0108	0,734	0,56	0,0014
NiZrAl_12001-2	124,5	87,51	17,756	12,48	11,766	0,014	0,010	0,0101	0,734	0,51	0,0033
NiZrAl_12001-3	119,1	87,48	17,038	12,51	12,410	0,014	0,010	0,0101	0,734	0,54	0,0034
NiZrAl_12001-4	113,8	87,47	16,281	12,52	12,182	0,013	0,010	0,0098	0,734	0,56	0,0009

Tabelle A-9 Temperaturen und andere aufgenommene Daten der Legierung MgAl 1

Probe	Endtemperatur	EmgesalFlux 0 (MgCl ₂ /KCl/ NaCl/MgO)	Raffinationssalz (MgCl ₂ /KCl/ BaCl ₂ /MgF ₂)	Probenmasse	Dross	Restlegierung
	in °C	Portionen*	in g	in g	in g	in g
NiZrAl_207-1**	719	0	1,6	5,5	4,3	105,9
NiZrAl_213	713	0	2,0	6,2	10,7	118,0
NiZrAl_214	723	0	2,0	8,5	14,5	113,6
NiZrAl_215	714	0	1,8	6,0	20,1	109,0
NiZrAl_216	718	0	1,7	5,5	12,7	116,7
NiZrAl_217	722	0	1,9	6,7	13,5	114,6
NiZrAl_218	713	0	1,9	5,5	17,4	112,1
NiZrAl_219	724	0	1,9	5,2	14,5	116,4
NiZrAl_220	726	0	1,8	4,0	15,6	116,1
NiZrAl_221	720	0	1,9	6,0	13,0	115,8
NiZrAl_222	723	0	2,0	5,4	16,3	114,5
NiZrAl_223	726	0	1,8	5,5	12,0	118,2
NiZrAl_224	727	0	1,9	7,0	10,1	118,9
NiZrAl_225	721	0	1,8	6,8	13,8	115,0
NiZrAl_226	720	0	2,0	5,0	11,6	120,0
NiZrAl_227	720	0	1,8	5,7	10,8	116,3
NiZrAl_228	724	0	1,8	6,7	14,2	115,9
NiZrAl_229	718	0	1,8	6,7	12,9	116,8
NiZrAl_230	715	0	1,8	5,4	13,4	116,1
NiZrAl_231	723	0	1,8	5,3	22,8	107,9
NiZrAl_232	724	0	1,9	6,3	12,3	118,1
NiZrAl_233	716	0	1,8	5,7	15,7	114,9
NiZrAl_234	713	0	1,8	5,9	11,2	116,5
NiZrAl_235	722	0	1,8	7,6	16,8	114,8
MgAl1+Zr-2	714	0	1,9	4,0	13,1	116,4

*eine Portion entspricht etwa 9 g

**die Legierung wurde erneut geschmolzen

Tabelle A-10 Temperaturen und andere aufgenommene Daten der Legierung MgAl 3

Probe	Endtemperatur in °C	EmgesalFlux 0 (MgCl ₂ /KCl/ NaCl/MgO) Portionen*	Raffinationssalz (MgCl ₂ /KCl/ BaCl ₂ /MgF ₂) in g	Probenmasse in g	Dross in g	Restlegierung in g
NiZrAl_10-1**	721	0	1,8	5,9	6,5	113,3
NiZrAl_14-1**	716	0	1,7	5,1	9,5	113,8
NiZrAl_30-1**	720	0	1,8	5,8	5,7	114,7
NiZrAl_35-1**	715	0	1,7	6,3	19,9	73,2
NiZrAl_36-1**	724	0	1,9	5,2	4,4	112,5
NiZrAl_43-1**	721	0	2,1	5,7	4,8	117,4
NiZrAl_44-1**	719	0	1,9	6,5	5,8	117,0
NiZrAl_45-1**	716	0	2,1	7,5	5,7	112,7
NiZrAl_250	717	1	2,0	5,9	38,5	97,3
NiZrAl_251	716	0	2,0	6,4	17,5	113,9
NiZrAl_252	713	0	1,9	4,9	18,2	114,3
NiZrAl_253	718	0	2,0	4,5	14,1	119,4
NiZrAl_254	721	0	2,0	6,1	15,5	115,1
NiZrAl_255	721	0	2,0	4,3	19,0	114,8
NiZrAl_256	723	0	1,9	4,2	14,2	118,7
NiZrAl_258	724	0	2,0	4,1	9,0	125,1
NiZrAl_259	722	0	1,9	6,5	12,0	118,1
NiZrAl_260	723	0	1,9	5,0	11,8	119,4
NiZrAl_261	720	0	2,0	6,6	12,3	118,7
NiZrAl_262	725	0	1,9	5,3	11,2	121,5
NiZrAl_263	723	0	1,9	6,5	14,8	116,3
NiZrAl_264	723	0	1,9	8,1	10,7	119,2
NiZrAl_264-1	718	0	2,1	4,7	15,4	117,5
NiZrAl_264-3	724	0	1,8	3,7	13,9	120,0
NiZrAl_265	720	0	1,8	5,6	9,6	123,7
NiZrAl_266	722	0	1,9	6,2	10,3	120,7
NiZrAl_267	712	4	1,8	3,6	73,7	73,8
NiZrAl_269	713	2	1,9	3,0	41,3	74,7
NiZrAl_270	720	2	2,2	3,2	34,7	105,5
NiZrAl_271	718	2	1,8	-	60,1	83,4
NiZrAl_272	718	2	2,0	5,2	40,7	102,1
NiZrAl_273	719	2	1,8	2,7	40,8	104,7
NiZrAl_274	712	0	2,2	4,0	-	121,0
MgAl3+Zr-4	718	0	-	5,7	-	-
MgAl3+Zr-7	724	0	2,1	6,2	27,2	105,0

*eine Portion entspricht etwa 9 g

**die Legierung wurde erneut geschmolzen

Tabelle A-11 Temperaturen und andere aufgenommene Daten der Legierung MgAl 6

Probe	Endtemperatur	EmgesalFlux 0 (MgCl ₂ /KCl/ NaCl/MgO)	Raffinationssalz (MgCl ₂ /KCl/ BaCl ₂ /MgF ₂)	Probenmasse	Dross	Restlegierung
	in °C	Portionen*	in g	in g	in g	in g
NiZrAl_62-1**	716	0	1,8	6,5	5,7	113,3
NiZrAl_66	721	5	2,1	5,6	15,6	128,0
NiZrAl_67	725	5	2,1	5,3	18,0	126,3
NiZrAl_68	713	4	2,4	5,7	3,5	127,4
NiZrAl_69	720	5	2,8	4,7	2,0	126,5
NiZrAl_70	722	3	1,9	5,4	1,6	132,8
NiZrAl_71	713	3	2,2	4,1	14,7	131,0
NiZrAl_72	721	4	2,3	5,0	11,3	133,1
NiZrAl_73	723	3	2,0	3,2	18,7	128,3
NiZrAl_74	722	2	2,0	5,3	36,9	112,4
NiZrAl_75	722	0	2,0	6,9	16,6	119,8
NiZrAl_76	723	0	2,0	6,6	18,4	117,9
NiZrAl_78	726	0	1,9	5,1	26,0	119,5
NiZrAl_79	726	0	1,9	6,8	20,3	115,3
NiZrAl_80	726	0	1,7	6,3	20,6	116,4
NiZrAl_81	726	0	1,9	5,5	37,8	103,7
NiZrAl_82	725	0	1,9	7,4	10,0	123,5
NiZrAl_83	723	0	1,9	6,9	16,8	116,5
NiZrAl_84	725	0	2,0	5,6	10,8	123,5
NiZrAl_85	723	0	1,9	6,5	11,1	124,6
NiZrAl_86	723	0	2,0	6,1	13,7	122,5
NiZrAl_87	723	0	1,9	13,0	14,4	115,3
NiZrAl_88	724	0	1,8	7,6	12,6	123,0
NiZrAl_90	723	0	1,9	5,4	11,9	125,4
NiZrAl_92	715	0	2,2	3,7	-	121,9
NiZrAl_93	716	0	1,9	1,5	-	126,4
NiZrAl_94	717	0	2,4	4,8	-	122,8
NiZrAl_95	719	0	2,0	3,7	-	126,0
NiZrAl_96	716	0	1,9	4,1	12,6	125,7
NiZrAl_97	722	0	1,9	3,7	12,3	126,9
MgAl6+Zr-4	716	0	-	5,7	-	-
MgAl6+Zr-7	723	0	2,0	6,9	20,4	114,6

*eine Portion entspricht etwa 9 g

**die Legierung wurde erneut geschmolzen

Tabelle A-12 Temperaturen und andere aufgenommene Daten der Legierung MgAl 9

Probe	Endtemperatur	EmgesalFlux 0 (MgCl ₂ /KCl/ NaCl/MgO)	Raffinationssalz (MgCl ₂ /KCl/ BaCl ₂ /MgF ₂)	Probenmasse	Dross	Restlegierung
	in °C	Portionen*	in g	in g	in g	in g
NiZrAl_170-1**	725	0	1,8	5,1	6,1	105,5
NiZrAl_171-1**	715	0	1,8	6,4	11,8	99,9
NiZrAl_174-1**	725	0	1,8	6,2	6,6	105,0
NiZrAl_175-2**	723	0	1,9	6,8	7,7	92,7
NiZrAl_176-2**	721	0	2,1	5,3	9,0	78,0
NiZrAl_178	717	0	2,0	5,1	18,3	123,1
NiZrAl_179	715	0	2,1	6,6	26,0	114,1
NiZrAl_180	724	0	1,9	5,4	15,0	125,9
NiZrAl_182	718	0	1,9	6,2	17,3	123,3
NiZrAl_185	725	0	1,8	5,5	12,6	127,5
NiZrAl_186	719	0	1,9	6,1	10,5	127,8
NiZrAl_187	715	0	2,0	5,4	11,8	127,2
NiZrAl_188	715	0	1,8	6,6	10,8	126,4
NiZrAl_189	719	0	1,8	5,3	11,0	130,3
NiZrAl_191	720	0	1,8	6,2	18,4	123,4
NiZrAl_192	718	0	1,8	6,5	11,5	128,8
NiZrAl_193	718	0	1,9	4,3	13,0	129,8
NiZrAl_194	723	3	2,1	4,1	81,8	76,5
NiZrAl_195	720	3	1,8	3,7	46,6	105,3
NiZrAl_196	718	0	1,9	3,6	15,8	129,3
NiZrAl_197	723	0	2,2	3,3	13,7	130,4
NiZrAl_198	719	0	2,1	3,2	16,5	127,9
NiZrAl_199	720	0	1,9	3,9	12,6	130,3
MgAl9+Zr-7	717	0	2,0	5,4	16,7	124,3

*eine Portion entspricht etwa 9 g

**die Legierung wurde erneut geschmolzen

Tabelle A-13 Temperaturen und andere aufgenommene Daten der Legierung MgAl 12

Probe	Endtemperatur	EmgesalFlux 0 (MgCl ₂ /KCl/ NaCl/MgO)	Raffinationssalz (MgCl ₂ /KCl/ BaCl ₂ /MgF ₂)	Probenmasse	Dross	Restlegierung
	in °C	Portionen*	in g	in g	in g	in g
NiZrAl_121-1**	716	0	2,1	7,3	19,1	116,5
NiZrAl_122-1**	722	0	2,1	6,2	11,6	127,2
NiZrAl_124-3hmS	720	0	2,1	5,6	24,2	121,8
NiZrAl_124-3hoS	720	0	0,0	7,4	25,7	118,4
NiZrAl_125-3**	713	0	1,8	6,3	17,2	78,3
NiZrAl_126	726	2	2,1	7,0	61,6	106,1
NiZrAl_127	721	0	2,0	7,2	15,9	127,4
NiZrAl_128	712	0	1,9	6,0	17,0	129,5
NiZrAl_129	712	0	1,9	6,4	20,7	124,7
NiZrAl_130	727	0	1,9	4,1	36,7	113,1
NiZrAl_131	716	0	1,8	5,0	30,0	118,5
NiZrAl_132	728	0	1,8	6,8	20,7	125,6
NiZrAl_134	720	0	2,0	7,5	11,9	134,5
NiZrAl_135	718	0	1,9	4,3	19,6	126,0
NiZrAl_136	719	0	1,8	6,6	19,6	125,3
NiZrAl_137	718	0	1,8	5,0	14,3	132,2
NiZrAl_138	713	0	1,9	4,5	13,0	134,9
NiZrAl_139	713	0	1,9	8,1	12,6	130,7
NiZrAl_140	720	0	1,8	7,1	11,6	133,3
NiZrAl_141	722	0	1,9	6,6	14,0	130,8
NiZrAl_142	718	0	1,9	6,9	13,7	129,4
NiZrAl_144	723	3	2,4	4,5	56,0	100,8
NiZrAl_145	724	0	2,1	3,6	10,8	137,8
NiZrAl_146	723	0	2,0	2,9	13,3	137,2
NiZrAl_147	725	0	1,9	3,2	10,4	138,8
NiZrAl_148	727	0	2,3	3,8	16,6	132,5
MgAl12+Zr-4	721	0	-	4,1	-	-
MgAl12+Zr-7	717	0	2,0	6,2	20,7	125,0

*eine Portion entspricht etwa 9 g

**die Legierung wurde erneut geschmolzen

Tabelle A-14 Temperaturen und andere aufgenommene Daten der Versuche mit technischen Legierungen

Probe	Endtemperatur in °C	EmgesalFlux 0 (MgCl ₂ /KCl/ NaCl/MgO) Portionen*	Raffinationssalz (MgCl ₂ /KCl/ BaCl ₂ /MgF ₂) in g	Probenmasse in g	Dross in g	Restlegierung in g
AZ91+100Ni	715	0	2,1	5,1	14,0	121,7
AJ62+100Ni	721	0	2,2	3,8	30,6	109,7
AM50+100Ni	719	0	1,9	2,7	10,8	124,9
AZC1231+100Ni	718	0	2,0	5,7	15,1	119,5
AS31+100Ni	720	0	2,0	4,3	15,8	124,5

*eine Portion entspricht etwa 9 g

Tabelle A-15 Temperaturen und andere aufgenommene Daten der Reinstoffschmelzen

Probe	Endtemperatur	EmgesalFlux 0 (MgCl ₂ /KCl/ NaCl/MgO)	Raffinationssalz (MgCl ₂ /KCl/ BaCl ₂ /MgF ₂)	Probenmasse	Dross	Restlegierung
	in °C	Portionen*	in g	in g	in g	in g
NiZrAl_30001-b-1	726	0		9,0		
NiZrAl_30001-b-2	727	0		10,7		
NiZrAl_30001-b-3	724	0		6,0		
NiZrAl_30001-b-4	723	0		6,3		
NiZrAl_30001-b-5	723	0	2,3	6,6	79,2	
NiZrAl_3001-b-1	726	0		5,5		
NiZrAl_3001-b-2	724	0		4,6		
NiZrAl_3001-b-3	721	0		5,4		
NiZrAl_3001-b-4	723	0		5,4		
NiZrAl_3001-b-5	723	0	2,4	5,2	93,9	
NiZrAl_60001-1	733	0		9,0		
NiZrAl_60001-2	738	0		6,6		
NiZrAl_60001-3	727	0		5,4		
NiZrAl_60001-4	727	0	2	4,6	59,7	84,8
NiZrAl_6001-1	734	0		6,6		
NiZrAl_6001-2	739	0		6,7		
NiZrAl_6001-3	722	0		7,6		
NiZrAl_6001-4	722	0	2,2	6,4	26,5	91,9
NiZrAl_90001-1	722	0		8,9		
NiZrAl_90001-2	722	0		6,3		
NiZrAl_90001-3	717	0		7,2		
NiZrAl_90001-4	717	0	2,3	6,6	27,2	91,1
NiZrAl_9001-1	720	0		6,7		
NiZrAl_9001-2	720	0		5,8		
NiZrAl_9001-3	719	0		7,3		
NiZrAl_9001-4	719	0	2,5	5,1	22,3	100,2
NiZrAl_120001-1	729	0		4,2		
NiZrAl_120001-2	733	0		7,6		
NiZrAl_120001-3	719	0		6,8		
NiZrAl_120001-4	719	0	2,6	9,9	27,5	96,0
NiZrAl_12001-1	724	0		5,7		
NiZrAl_12001-2	733	0		6,1		
NiZrAl_12001-3	719	0		6,1		
NiZrAl_12001-4	719	0	2,6	11,1	25,8	98,5

*eine Portion entspricht etwa 9 g

7 Eidesstattliche Erklärungen

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Clausthal-Zellerfeld, den 06.05.2015

Stephanie Duwe

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in Ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Clausthal-Zellerfeld, den 06.05.2015

Stephanie Duwe

8 Lebenslauf

Studium

2001-2010 Studium der Verfahrenstechnik an der TU Clausthal

2003-2008 Studentische Hilfskraft am Institut für Technische Mechanik der TU Clausthal

2006 Praktikum bei der Deutschen Erz- und Metall-Union Salzgitter

2007 Studentische Hilfskraft am Institut für Metallurgie der TU Clausthal

2009 Praktikum und studentische Hilfskraft beim Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) am Institut für Faserverbundleichtbau und Adaptronik in Braunschweig

2010 Studien- und Diplomarbeit in Kunststofftechnik am Institut für Faserverbundleichtbau und Adaptronik Abteilung Multifunktionswerkstoffe des DLR Braunschweig

Duwe, S. et al. (2012) A detailed thermal analysis of nanocomposites filled with SiO₂, AlN or boehmite at varied contents and a review of selected rules of mixture. Composites Science and Technology 72: 1324–1330. DOI: 10.1016/j.compscitech.2012.04.015

21.07.2010 Abschluss Diplom-Ingenieurin

Promotionsstudium / Beruflicher Werdegang

2010-2011 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der TU Clausthal Abteilung Partikeltechnik

2011-2014 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Metallurgie der TU Clausthal Abteilung Extraktive Metallurgie

Seit 04/2014 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Metallurgie der TU Clausthal Abteilung Umformtechnik